ISAAC ASIMOV

LA VITA E L'ENERGIA

le basi fisiche e chimiche della biologia moderna

Indice

Parte prima

Energia

Capitolo 1

Lo sforzo che noi compiamo

L'uomo è istintivamente consapevole della differenza fra sé e gli oggetti del mondo che lo circonda. In quasi tutte le forme di cultura egli si pone al vertice del creato; su di un piano inferiore, forse, agli dei, demoni, angeli e altri esseri soprannaturali, ma certamente superiore e più importante di qualsiasi cosa che si possa vedere o toccare.

Tuttavia la differenza fra uomo e non-uomo non ha un aspetto unico e determinato per tutti i casi, bensì ci sono gradi diversi di distinzione. Una grande varietà di cose ha in comune con l'uomo ciò che chiamiamo « vita », e per questo sono meno diverse da noi di quanto non lo siano altre cose che non hanno tale attributo.

Dal nostro preconcetto punto di vista può sembrare che « vita » e « non vita » siano certamente i criteri più significativi per distinguere l'universo in due parti.

E quanto più superficialmente si consideri questo, tanto più facile risulta distinguere fra cose viventi e non viventi. Un sasso è certamente inanimato, mentre la lucertola che vi striscia sopra è senz'altro viva.

Ma con quale criterio possiamo dirlo? Ebbene il sasso giace inerte, immobile; può essere soggetto all'azione di ciò che lo circonda, ma non reagisce. La lucertola, invece, si muove rapidamente, e reagisce a uno stimolo esterno: al sole, alla fame, al pericolo, cercando l'ombra, o il cibo, o un nascondiglio.

Senz'altro non è molto difficile distinguere le lucertole, o le mosche, o i passeri, o le marmotte, dai sassi, grazie soprattutto al moto e alle attività che animano le creature viventi.

Ma siamo altrettanto sicuri di saper distinguere un'ostrica da un sasso, o un seme da un granello di sabbia eguale per forma e colore? Siamo in ogni caso certi che l'uno sia vivo e l'altro no?

Effettivamente possiamo esserlo, se è vero che un'ostrica, pur apparendoci immobile, può aprire la propria conchiglia, inghiottire acqua, ricavarne nutrimento ed eliminarne le scorie. Al confronto con un sasso essa ha una attività mirabile. E così per il seme, il quale, se apparentemente non fa nulla, diviene attivo non appena si trovi nell'ambiente adatto, suolo, acqua, temperatura giusta: metterà radici e germogli e diventerà una pianta. Anch'esso, al confronto col granello di sabbia, è un miracolo di attività. Ma una reazione ai fattori ambientali, diversamente, quindi, dall'esserne passivamente soggetti, richiede uno sforzo.

Questo di « compiere uno sforzo » è un concetto delicato su cui torneremo più avanti. Per ora prendiamo l'espressione nel suo significato letterale e più consueto.

Per esempio, non c'è dubbio che, quando corriamo o ci arrampichiamo o solleviamo un peso, compiamo uno sforzo. E lo facciamo anche solo restando distesi sul letto, in quanto solleviamo il peso della gabbia toracica ad ogni respiro, e spingiamo una quantità di sangue attraverso il corpo ad ogni battito del cuore. I reni e il fegato sono impegnati in attività di cui noi non ci accorgiamo direttamente, ma che richiedono uno sforzo.

Anche il mondo vegetale compie una serie di sforzi, quando un fiore si apre, quando un germoglio si protende in alto verso la luce, o una radice si insinua nel terreno in cerca dell'acqua.

Nessun sasso, nessun oggetto privo di vita compie quello sforzo che anche la più semplice forma di vita richiede. Questo, almeno, ci suggerirebbe l'esperienza e potremmo cominciare con l'assumere che la differenza fra « vita » e « non vita » consista in questa capacità di compiere uno sforzo. Potremmo, poi, definire la morte come perdita di queste capacità.

Per capire il meccanismo della vita, dunque, e in particolare quello del corpo umano come specifico esempio di vita, sarà bene chiarire cosa significa la frase « compiere uno sforzo ». Proprio in questa indagine risiede lo scopo del presente libro.

Se cominciamo con l'assumere che tutti gli esseri viventi compiono uno sforzo, ci possiamo allora chiedere in che cosa l'uomo si differenzi dalle altre creature viventi.

La prima considerazione potrebbe essere che l'uomo, essendo più intelligente delle altre creature, può organizzare il suo sforzo con la consapevolezza di ciò che esso produrrà in futuro. L'uomo pianterà il grano e se ne prenderà cura per molti mesi anche se non ne ricaverà un beneficio immediato. Ma alfine questo sforzo gli assicurerà il cibo durante la carestia dell'inverno, quando gli altri animali devono migrare, svernare in letargo, nutrirsi scarsamente oppure morire di fame.

La gente comune ha definito in molti modi questo sforzo volto ad un fine: « lavoro », « fatica », « sofferenza », « lotta », « impegno ». I fisici usano un solo termine: « lavoro ».

Questa, in un certo senso, non è l'espressione più significativa, poiché nel linguaggio ordinario alla parola lavoro è associata l'idea di un certo tipo di attività. Richiede maggior sforzo giocare una partita a tennis che ordinare un pacco di documenti, ma consideriamo questo come un « lavoro », e quello come un « divertimento » o « competizione » o anche « esercizio », ma non « lavoro ». Inoltre, se tentiamo di sollevare un grosso peso senza riuscirvi, diciamo che si trattava di un « lavoro pesante », « difficile ».

Gli scienziati non possono permettersi di alterare il significato dei termini che impiegano, con implicazioni psicologiche, poiché debbono evitare ogni confusione. Così per dare un senso alla parola « lavoro » hanno dovuto definirla matematicamente, senza l'intervento della particolare opinione individuale. Questa definizione conduce lo scienziato a dichiarare che non abbiamo compiuto alcun lavoro su quel peso se non siamo riusciti a sollevarlo.

Naturalmente la differenza di significato della parola lavoro nel linguaggio ordinario e in quello scientifico può meravigliare un principiante, e forse sarebbe stato meglio coniare un nuovo termine per l'uso scientifico, ma questo non è stato fatto. Tenterò poi di spiegare il significato scientifico di lavoro, ma per il momento possiamo procedere con l'intuitivo intendimento che compiere lavoro corrisponda a produrre uno sforzo.

Gli scienziati fanno anche uso di un termine per definire la capacità di compiere lavoro: energia. Il suo significato originario era semplicemente quello di « attività », dal greco *energos*, cioè « attivo ». Ma il termine greco è composto da *en* (*in*) ed *ergon* (*lavoro*) e quindi si può pensare che ciò che possiede energia « contenga lavoro in sé ». Anche la definizione scientifica di energia è stata data con precisione matematica, ma per ora useremo anche questo termine col suo significato intuitivo.

L'energia ha un significato più vasto che quello di capacità di « compiere uno sforzo ». Un oggetto privo di vita può non essere capace di produrre uno sforzo, ma può contenere energia. Un masso in bilico su uno strapiombo non può cominciare a rotolare finché non viene spinto da un uomo, o dal vento; ma quando lo si faccia precipitare può demolire una casa in fondo alla scarpata e quindi, avendo compiuto un lavoro, doveva possedere energia.

In questo senso la lucertola e il sasso differiscono in quanto la prima può indirizzare la propria energia secondo la propria volontà, ad un certo scopo, mentre l'energia di un sasso può essere tradotta in lavoro

solo in risposta a forze esterne. Questo è un altro modo, migliore, di distinguere fra « produrre uno sforzo » e « non produrre uno sforzo », e ne troveremo di ancora migliori.

Ora, però, avendo arricchito il nostro vocabolario dei due termini « lavoro » ed « energia », torniamo alla distinzione fra l'uomo e le altre forme di vita. Possiamo dire che l'uomo spende energia e produce lavoro in vista di un fine previsto.

Ma questo è vero solo per l'uomo? Forse che i castori non costruiscono dighe, gli scoiattoli non raccolgono noccioline, e i ragni non tessono tele? A noi potrebbe sembrare che non ci sia neppure da paragonare la premeditazione implicita negli atti umani con alcunché di simile nella vita degli animali inferiori. La differenza è tale da porre senz'altro l'uomo in una classe a parte. Così, ripeto, ci sembra. Ma non è possibile che la cosa sia così chiara solo per nostro pregiudizio o presunzione? Se una creatura di un altro mondo osservasse la vita sulla Terra, che differenza vedrebbe fra un ragno che tesse la tela e un uomo che stende la rete nel mare?

Sarebbe interessante (e gradito al nostro orgoglio) se potessimo trovare qualche distinzione fisica, concreta ed evidente anche alla più lontana creatura extraterrestre. Abbiamo effettivamente cominciato tentando di basare la distinzione sul nostro modo di utilizzare l'energia, in confronto con le altre creature, e possiamo continuare approfondendo questo argomento.

Possiamo partire dall'inizio quando l'uomo, nel corso della sua evoluzione, non era ancora molto differente dagli altri animali, e cercare di individuare, nello sviluppo della sua cultura, il punto in cui la distinzione è diventata inequivocabile, e vedere di cosa si tratta.

Per fare questo dovremo approfondire il significato delle parole « energia » e « lavoro » e con ciò potremo capire meglio il meccanismo della vita, che finora abbiamo inteso solamente come « qualcosa che produce uno sforzo ».

Chiediamoci, allora, non a quale scopo l'uomo spende energia, il che sarebbe difficile da spiegare ad un estraneo, ma in quale modo egli lo fa. Per cominciare, l'uomo può spendere energia e produrre lavoro solo in un certa misura massima. Potrebbe, per esempio, sollevare venti sassi pesanti ognuno venticinque chilogrammi e spostarli di trenta metri. Potrebbe anche muoversi lentamente, e riposarsi fra un trasporto e l'altro, sì da rinnovare le sue riserve di energie nella misura stessa in cui le ha spese. Ancora, intervallando opportunamente gli sforzi e muovendosi lentamente, potrebbe portare a termine l'operazione e trasportare un numero qualsiasi di sassi a una distanza qualsiasi.

Se però i venti sassi fossero uniti insieme in un masso da mezza tonnellata, l'uomo non potrebbe sollevarli. Egli non potrebbe accumulare tanta energia e spenderla così rapidamente da poter sollevare il masso con uno strappo. La rapidità con cui si può spendere energia è detta dagli scienziati « potenza ». Potremmo allora dire che, benché un uomo possegga sufficiente energia (dato un tempo sufficiente) per alzare mezza tonnellata, egli non possiede sufficiente potenza.

A questo riguardo l'uomo è come gli altri animali e non gode di distinzioni. Egli possiede maggior potenza di un animale più piccolo, come un gatto o un topo, e minor potenza di un animale più grande, come un cavallo o un elefante. Ogni animale, qualunque siano le sue dimensioni, può esercitare solo una limitata potenza.

Le creature si sono senz'altro evolute in modo da fare il migliore uso dell'energia a loro disposizione. Per esempio sarebbe inutile tentare di mordere i muscoli tenaci della preda con un paio di piatte gengive. Se quelle gengive invece sono fornite di denti duri e affilati, la loro energia, pur restando immutata, viene concentrata in quelle sottili estremità. Lo sforzo totale è lo stesso, ma lo sforzo per unità di area di contatto è maggiore, e quindi in questi punti si ha la penetrazione. Una tigre con zanne e artigli diventa un terribile predatore, e un grosso cavallo, con maggiore energia totale a disposizione, ne è una facile vittima.

Una creatura vivente può essere strutturata in molti modi per sfruttare sempre meglio l'energia disponibile, in modo, cioè, che possa nuotare velocemente, correre, e anche volare. In ogni caso, comunque, rimane un limite alla rapidità con cui si può spendere l'energia.

Quando un organismo non è già predisposto per sfruttare al massimo l'energia in un particolare modo, è possibile fare uso di oggetti adatti allo scopo (« utensili », « strumenti »). Questa non è una abitudine comune fra gli animali diversi dall'uomo, ma neppure sconosciuta. Gli uccelli possono usare pietre per spezzare la conchiglia delle chiocciole, ed anche gli insetti possono usare sassolini per ostruire gallerie. L'uomo e le varie specie antropomorfe estinte hanno comunque superato tutte le altre creature nell'uso degli utensili, in misura tale da poter trascurare a questo riguardo tutte le acquisizioni degli animali inferiori e considerare l'uomo come un animale che si serve di utensili. Un progresso fondamentale avvenne quando l'uomo non fece più uso soltanto degli oggetti adatti che trovava (come fanno gli animali inferiori) ma, ad esempio, cominciò a modificare le pietre ricavandone estremità affilate o punte.

Un utensile è una « macchina » nel senso che si tratta di un congegno attraverso il quale l'energia applicata ad un punto viene trasmessa ad un altro punto. Noi siamo abituati a pensare le macchine come congegni

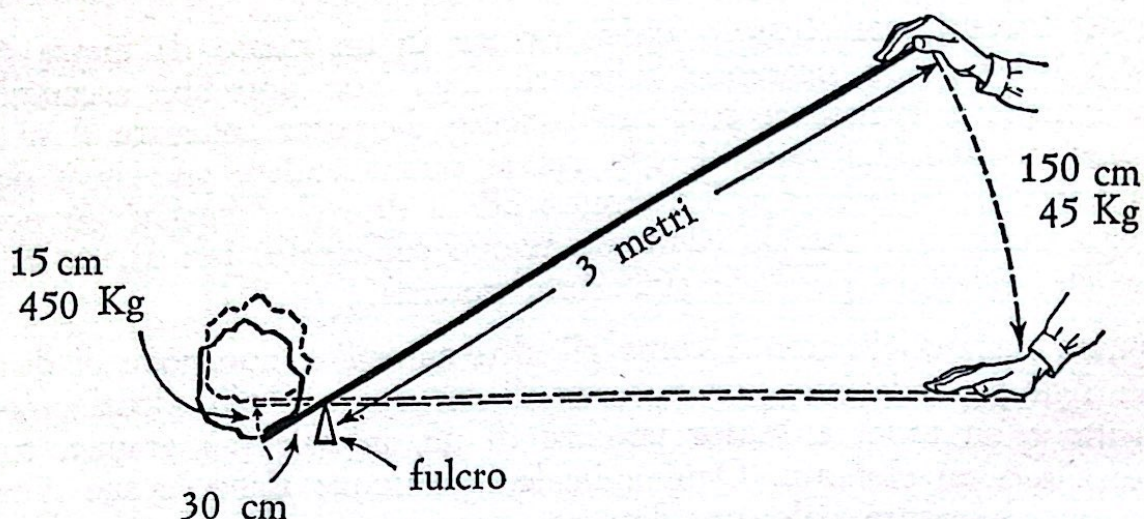



Fig. 1. La leva.

complicati e grandi, ma per migliaia di anni l'umanità fece uso di macchine molto semplici.

Una delle macchine più semplici è la leva. Immaginate che una sbarra sia posta con una estremità sotto un masso pesante mezza tonnellata, e poggi su un piccolo sasso vicino, sul quale può ruotare (*figura 1*).

Da questo punto, detto fulcro, la sbarra si prolunga ancora per un lungo tratto. Se voi spingete in basso l'estremità libera, lo sforzo si converte in un moto verso l'alto dell'altra estremità (che agisce come un'altalena in cui il movimento di un ragazzo verso il basso fa sollevare l'altro).

La leva è già una macchina in quanto cambia la direzione della spinta, ma non solo per questo. L'estremità della sbarra percorre verso l'alto un tratto minore che l'estremità lunga verso il basso e la forza * è corrispondentemente più grande all'estremità più piccola.

Ad ambedue le estremità il prodotto della forza per il percorso fatto è lo stesso. (Questo è il « principio della leva » scoperto da Archimede, un matematico greco vissuto nel terzo secolo a. C., benché, ovviamente, gli uomini abbiano usato la leva per migliaia di anni prima, senza conoscerne il principio).

Se l'estremità lunga della leva è dieci volte quella corta, allora quando spingete in basso per 150 centimetri, il sasso si alza di 15 centimetri, poiché i tratti percorsi sono in proporzione con la lunghezza di ognuna

* La quantità di sforzo richiesto in una spinta o in una trazione può servire come grossolana definizione della parola « forza ». Forza ha un preciso significato scientifico su cui torneremo più avanti, accontentandoci per ora dell'intuizione.

delle due parti della sbarra. D'altra parte la forza esercitata è in proporzione inversa, così che all'estremità lunga è necessario esercitare una forza dieci volte inferiore a quella necessaria per sollevare il sasso alla estremità corta. In altre parole si preme con una forza di 45 chilogrammi per un tratto di 150 centimetri e si solleva di 15 centimetri un peso di 450 chilogrammi. Questo è previsto dal principio di Archimede, poiché 150 × 45 è eguale a 15 × 450.

L'energia totale spesa ad ognuna delle estremità è la stessa, ma muovere 45 chilogrammi per 150 centimetri richiede di spendere energia con una rapidità permessa dalle capacità umane, mentre muovere 450 chilogrammi per 15 centimetri è superiore alle possibilità del nostro corpo.

La leva, perciò, ci permette di sollevare con una mano un masso che altrimenti non potremmo neppure smuovere. (Archimede espresse questo concetto con la famosa frase: « Datemi un punto di appoggio e io solleverò il mondo »).

L'uomo, fin dagli albori della sua preistoria, concepì altre semplici macchine che servivano a ridurre la necessaria rapidità di produzione di energia a limiti consentiti alle capacità del suo corpo. Così inventò la ruota, la puleggia, il cuneo, il piano inclinato, ecc.

In nessun caso, tuttavia, questi espedienti aumentano l'energia totale a disposizione dell'uomo, nonostante che essi abbiano permesso agli antichi Egizi di costruire le piramidi, o agli antichi cinesi di innalzare la Grande Muraglia, a prezzo di condannare migliaia di individui ad un lavoro sfibrante per decine d'anni.

Il nostro lontano visitatore, osservando gli uomini arrampicarsi nelle cave e trascinarsi nei deserti d'Egitto ed innalzare penosamente pietra su pietra la Grande Piramide, potrebbe non vederli molto differenti dalle termiti che costruiscono il termitaio. Egli anzi potrebbe anche ammirarle di più, poiché un termitaio al confronto di quegli insetti è più grande della Grande Piramide al confronto degli uomini. Certamente, l'uomo costruisce da sé i suoi semplici strumenti, mentre la termite dispone delle risorse del proprio corpo, ma il visitatore potrebbe considerare questo segno di ingegnosità, da parte dell'uomo, importante ma non fondamentale.

L'uomo, nonostante la quantità di utensili che ha perfezionato attraverso decine di millenni nella preistoria, ha continuato a disporre solo della limitata energia del proprio corpo, come la termite, e quindi non siamo ancora arrivati ad una distinzione essenziale fra i due.

Per produrre lavoro in minore tempo di quanto possano l'uomo e i suoi strumenti manuali, è necessario poter spendere energia con rapidità mag-

giore di quella consentita dal corpo umano. Un modo per farlo è di addomesticare gli animali.

L'origine di questo uso si perde nel buio della preistoria. Probabilmente cominciò per una casuale associazione in cui particolari tipi di animali, che dapprima si aggiravano intorno agli accampamenti come predatori, vennero poi addomesticati per divertimento o per avere una compagnia, per quel senso di attaccamento che ancor oggi lega certi ragazzini a tartarughe, scarafaggi, criceti *, ed altri animali a cui parrebbe poco probabile affezionarsi.

Alfine deve essere accaduto che l'uomo abbia allevato questi animali in cattività ed aumentando essi di numero per naturale proliferazione, ne abbia sfruttati alcuni per propria utilità: la carne come cibo, le pellicce per coprirsi, i denti e le ossa per ornamento o per ricavarne utensili, e così via. Allo stesso modo, forse in quegli stessi millenni, anche le piante vennero, per così dire, addomesticate, e cominciò l'agricoltura. I diversi gruppi di uomini, che avevano cominciato come cacciatori in cerca di cibo e la cui vita era affidata alla maggiore o minore quantità di cibo che a caso trovavano, ora cominciavano a coltivare ed allevare le loro risorse di cibo, diventando coltivatori e mandriani.

Questo significa che un maggior numero di individui poteva vivere su un determinato territorio e, specialmente con lo sviluppo dell'agricoltura, si generò la prima « esplosione demografica » dell'uomo.

In aggiunta a tutto questo, gli animali addomesticati poterono essere usati per compiere lavori. Quelli che erano più grossi dell'uomo e potevano spendere energie in misura maggiore risultarono particolarmente utili, specialmente perché si poteva nutrirli con cibo più grossolano di quello necessario all'uomo, e perché con opportuni trattamenti (per es. la castrazione) si poteva renderli più docili e trattabili che gli schiavi umani.

I più comuni animali da tiro nella preistoria furono gli asini e i buoi e questi rappresentavano una disponibilità di energia da due a sette volte superiore a quella ottenibile da un ugual numero di uomini.

I cavalli possono fare ancor meglio, con una disponibilità di energia dieci volte superiore; ma il collare per il cavallo non fu inventato prima del 1000 a. C. E solo con questo espediente esso poteva essere bardato per trascinare pesi senza restare soffocato dallo sforzo.

Comunque, se non si riusciva ad usare il cavallo per il traino, esso serviva come cavalcatura. Poiché il corpo del cavallo è più adatto del nostro alla corsa, esso può correre più veloce dell'uomo, anche con un cavaliere in groppa. In effetti solo fino a circa un secolo addietro non

* Specie di grosso topo, anch'esso roditore (*N.d.T.*).

c'è stato altro mezzo per viaggiare più veloci, se non in sella ad un cavallo.

Benché l'uso di animali permetta uno sfruttamento più rapido dell'energia, l'incremento ottenibile non è però molto grande, anche con animali grandi come l'elefante o il cammello. C'è, in parte, la contropartita del nutrimento e della cura di cui necessitano, e per cui va spesa energia che altrimenti andrebbe utilizzata a più diretto beneficio dell'uomo.

Il nostro visitatore straniero, tuttavia, potrebbe vedere nel nostro uso degli animali una semplice estensione e un perfezionamento di alcune attività proprie anche alle creature inferiori.

Per esempio, spesso il granchio porta attaccati alla sua corazza gli anemoni di mare, solitamente immobili, i quali beneficiano di un mezzo di trasporto, con maggior probabilità di trovare cibo. Anche il granchio, però, ne è avvantaggiato, poiché gli urticanti tentacoli dell'anemone mantengono lontani animali che altrimenti lo catturerebbero; inoltre può comodamente cibarsi dei resti che l'anemone si lascia sfuggire.

Che differenza vi troverebbe il nostro straniero, con l'uomo che cavalca un cavallo e in cambio lo nutre e lo protegge?

Mi pare che ancora non abbiamo una chiara distinzione fra uomo e non-uomo.

C'è un altro modo, però, di sfruttare energia con rapidità superiore ai limiti umani, ed è attraverso il mondo inanimato.

Può non essere del tutto ovvio che oggetti inanimati contengano energia, ma non è neppure un concetto completamente oscuro. Il vento e l'acqua corrente possono muovere oggetti, mentre l'uomo dovrebbe compiere un lavoro per fare la stessa cosa. Infatti il vento e l'acqua di una tempesta possono provocare gli stessi danni di un esercito di uomini.

Nel corso dei tempi gli uomini impararono a servirsi di queste inanimate sorgenti di energia. L'acqua trasporta barche con il loro pesante carico lungo la corrente, mentre il vento può trasportarle attraverso il mare, spingendo sulle vele. L'energia del vento e dell'acqua può essere sfruttata per muovere le ruote del mulino, che a loro volta trasformano il grano in farina.

(Senza dubbio l'uomo primitivo sarà rimasto stupito nel trovare tali quantità di energia nelle cose inanimate, quando le sue superficiali concezioni, in cui si confondevano energia e capacità di compiere uno sforzo, potevano suggerirgli che esse fossero proprietà caratteristiche della vita, della lucertola piuttosto che del sasso. Questo dilemma fu risolto attribuendo la vita al mondo apparentemente inanimato e immaginando l'esistenza di demoni o dei, che si manifestavano nelle raffiche della tempesta;

il vento era il loro respiro e le acque si infuriavano al loro comando). Molto prima, comunque, che vento e acqua fossero appena un poco domati, l'uomo riuscì ad impadronirsi di un'altra fonte di energia esterna. Questa è comunemente chiamata « la scoperta del fuoco » e fu fatta centomila, o più, anni addietro, non da uomini come noi (che non esistevano ancora) ma da ominidi di specie ora estinte.

Il fuoco di per sé, ovviamente, non fu mai in realtà « scoperto », poiché era sempre esistito nell'esperienza degli esseri provvisti di sensi, se non altro perché ogni tanto un fulmine provocava incendi nelle foreste. Normalmente questi incendi provocavano panico, fughe e anche la morte di qualunque essere vivente sulla strada del fuoco, ma probabilmente qualcuno di quegli ominidi fu attratto per caso dai resti di un incendio che bruciavano ancora quietamente e si divertì a giocare con essi, gettandovi altra legna e ammirando la danza delle fiamme. (Il fascino, talvolta fatale, che il fuoco esercita anche oggi sui bambini è ben noto a tutti i genitori).

Se tutto ciò succedeva di notte, l'ominide poteva apprezzare la luce e il calore del fuoco, e poteva notare che gli altri animali si tenevano lontani (essendo, a differenza dell'uomo, troppo sensibili al fuoco), sicché questo significava anche protezione.

Alfine qualche uomo si arrischiò ad « addomesticare » il fuoco alimentandolo nel suo accampamento o nella sua grotta per goderne tutti i benefici. Dopo qualche tempo dovette accorgersi che i cibi riscaldati al fuoco (specialmente la carne) si potevano masticare meglio ed acquistavano un sapore più grato.

L'essenza della scoperta del fuoco non sta però semplicemente in questo uso. Un fuoco, pur ben alimentato, può per una distrazione venir meno. E allora? C'è il rimedio ovvio di mantenere un certo numero di fuochi accesi e così poter riattivarne uno con un tizzone preso da un altro (oppure con un tizzone preso da un altro accampamento). Ma con ciò si elude il problema, piuttosto che risolverlo.

Chiaramente il fondamento della scoperta doveva consistere in un metodo per accendere un fuoco a volontà, anche dove non esistesse. Se anche solo una scintilla poteva essere diretta su un mucchietto di materiale infiammabile finemente suddiviso, lo scopo era raggiunto. Una scintilla poteva essere scoccata battendo insieme due pietre del tipo adatto, oppure si poteva ricavare il calore necessario dallo sfregamento di un bastoncino che veniva fatto ruotare, o dalla rapida compressione di un volume d'aria. Qualunque sia stato il metodo usato, esso, permettendo di accendere un fuoco a propria volontà, costituì la vera « scoperta del fuoco ».

Ora, il fuoco è una sorgente in cui è concentrata energia. La quantità di energia che ci mette a disposizione è così grande al confronto di quella

di un corpo umano, che si può considerarla senza limite. Per questa ragione la « scoperta del fuoco » è senza dubbio la conquista singolarmente più grande dell'umanità. Essa da sola ha liberato l'uomo dalla restrizione della sua limitata riserva di energia, a cui suppliva quella degli animali addomesticati.

Qui finalmente il nostro instancabile visitatore può trovare una chiara distinzione. Qui c'è una inequivocabile conquista fisica nel modo di utilizzare l'energia, che contraddistingue l'uomo (e l'ominide) dagli altri animali. Nessun'altra specie, comunque intelligente, fa il più piccolo tentativo di usare il fuoco, mentre non si conosce oggi nessuna tribù umana, per quanto primitiva, che non faccia uso del fuoco.

Capitolo 2

L'uso del fuoco e le sue conseguenze

L'esistenza del fuoco è molto più di un mezzo per distinguere l'uomo dalle altre creature: la grande quantità di energia posta a disposizione dell'uomo con il fuoco poté rivoluzionare la sua esistenza.

L'uomo d'altra parte fu conscio di quanto dovesse ad esso. Presso i Greci c'era il mito di un Titano, Prometeo, che salvò l'umanità dalla sua misera condizione portandole in dono il fuoco strappato al sole.

Il sole come prototipo e origine del fuoco fu adorato da molti, in particolare da Ikhnaton, faraone d'Egitto del XIV secolo prima di Cristo, il cui tentativo di instaurare una religione purificata del sole non gli sopravvisse. Il fuoco, nella sua forma terrestre, fu adorato dai seguaci di Zoroastro nell'antica Persia, la cui religione sopravvive ancora oggi fra i Parsi dell'India.

Fra gli Scandinavi il fuoco aveva attributi malefici, poiché Loki, che corrisponde a Satana, era il dio del fuoco. Fra i Greci e i Romani, ad Efesto (Vulcano) e ad Estia (Vesta) * era caro il fuoco benefico della fucina e del cuore, rispettivamente. Le vergini Vestali alimentavano il fuoco sacro e lo vigilavano perpetuamente (probabilmente era un antico ricordo dei tempi in cui il fuoco spento equivaleva ad una piccola catastrofe).

A parte questa considerazione, tuttavia, c'è da chiedersi quanti uomini intuirono che la comprensione del fenomeno del fuoco potesse aprire ai segreti fondamenti dell'universo e della vita in particolare.

Benché io cominci ora la storia del fuoco descrivendone la influenza che ebbe sulle attività esteriori dell'uomo, ho intenzione di arrivare per

* Estia: dea della terra, figlia di Saturno e di Rea, presso i Greci. Vesta: denominazione corrispondente presso i Romani. Il fuoco a lei sacro ardeva nel tempio eretto da Numa Pompilio (*N.d.T.*).

questa strada ad una descrizione della vita stessa in termini, per così dire, di fuoco.

Il semplice fatto che il fuoco fosse una sorgente di luce e di calore indipendente dal sole significava che l'uomo poteva errare anche oltre i tropici, che confinavano i suoi più vicini parenti, le grandi scimmie, ed avventurarsi nelle regioni fredde e umide, con stagioni nevose e lunghe notti gelide. Particolarmente, il fuoco gli permise di affrontare l'avanzata dei ghiacci delle ere glaciali e di sopravvivere ad esse.

Inoltre il calore del fuoco introduceva un diverso tipo di alimentazione, con beneficio per la digestione, e rendeva gradevoli e nutrienti cibi ordinariamente immangiabili. La disponibilità di cibo per l'uomo venne così moltiplicata, mentre l'uso del fuoco per allontanare i predatori aumentò la sua sicurezza.

Fu il fuoco, e solo il fuoco, che permise all'uomo di popolare tutto il mondo e di averne il dominio. Né l'importanza del fuoco è diminuita col tempo; piuttosto è avvenuto il contrario. Anche nel corso degli ultimi secoli — centomila e più anni dopo l'iniziale scoperta — nuovi combustibili e nuovi metodi di accensione introdussero ancora rivoluzionari cambiamenti nella vita dell'uomo. Senza dubbio il primo materiale usato per far fuoco fu il legno, ma nel diciassettesimo secolo primeggiò il carbone, nel ventesimo il petrolio.

Per almeno il 95% del tempo da che l'uomo cominciò ad usare il fuoco, i suoi benefici furono piuttosto poco tangibili, consistendo soprattutto in luce e calore. Fu proprio prima dell'inizio della storia che l'uso del fuoco offrì all'umanità qualcosa di completamente nuovo e tangibile: lo sfruttamento dei metalli.

La conoscenza dell'esistenza dei metalli non era propriamente importante o comunque non più della conoscenza dell'esistenza del fuoco. Probabilmente durante la permanenza dell'uomo sulla terra, qualcuno si sarà imbattuto in pezzetti di un materiale scintillante, che non si comportava come le pietre. Una pietra, se veniva battuta con un'altra pietra andava in schegge e in polvere. Questo lucido materiale, al contrario, si deformava ma rimaneva integro; lo si poteva deformare in modi complessi, e ridurlo in fogli sottili.

Fu quasi inevitabile che un tale materiale venisse apprezzato per farne ornamenti: nelle tombe Egizie sono stati ritrovati ornamenti d'oro e di rame che risalgono molto addietro nelle ere preistoriche.

La svolta cruciale avvenne con la scoperta che si poteva ottenere metallo da materiale che non ne aveva l'apparenza. L'importanza risiede nella scoperta di un metodo per ricavare metallo là dove non sembrava esser-

cene, proprio come era importante inventare un metodo per generare il fuoco dove prima non esisteva.

Senza dubbio la scoperta fu dapprima accidentale. Il rame si aggrega con altre sostanze, come ossigeno e zolfo, ma abbastanza debolmente, formando pietre di un particolare colore azzurro. Se queste vengono riscaldate molto, insieme con carbone, il carbone si combina a sua volta con l'ossigeno e con lo zolfo, sottraendoli al rame, e si volatilizza col fumo, lasciando il rame allo stato metallico.

Ma, badate, il carbone da solo era insufficiente a trasformare la pietra in metallo. Occorreva, oltre al carbone, anche un intenso calore, generato, almeno nel caso dell'uomo primitivo, dal fuoco. Il rame, e così gli altri metalli, sono dunque un dono diretto del fuoco. Col progredire dell'arte della metallurgia, dapprima il bronzo (una lega di rame e stagno), e poi il ferro divennero di uso dominante nella fabbricazione di armi e armature.

Immaginiamo dunque un fuoco da campo costruito per caso con pietre contenenti rame (minerale rameoso). Il carbone derivato dalla combustione del legno agiva come abbiamo detto e, quando il fuoco si fosse spento, un pastore dalla vista acuta poteva notare fra le ceneri quelle pepite di rame. Ciò che avveniva per caso (forse numerose volte) poté alfine essere ripetuto di proposito e gli uomini si resero conto che si poteva effettivamente sciogliere il metallo col fuoco e separarlo dalla pietra. Fin dal 3500 a. C. la tecnica di estrazione del rame dal minerale era ben nota nel Levante.

Minerali metallici non sono proprio comuni, ma sono certo più frequenti dei depositi di metallo puro, e così, dopo il 3500 a. C. il metallo fu per la prima volta disponibile in quantità ragionevole. Il rame poteva essere usato non solo per gioielleria, in quantità che lo resero accessibile anche ai popolani, ma altresì per fabbricare utensili. L'energia del fuoco permise altri progressi forse minori per importanza, al confronto con la scoperta della metallurgia, ma non tanto da trascurarli volutamente. Cuocendo al fuoco l'argilla si produssero oggetti di terracotta, ceramiche, mattoni per mille usi, mentre riscaldando ad alte temperature la sabbia, con calce e soda, si otteneva il vetro per altrettanti innumerevoli usi.

Si pensa comunemente che il Medio Evo sia stato un periodo di declino, dopo le splendide civiltà Greca e Romana, e tuttavia proprio nell'Europa Medioevale si compirono stupefacenti progressi, sviluppando sorgenti di energia diversa dal fuoco tradizionale.

Per esempio, vennero introdotti nuovi mezzi di combustione e, come spesso è accaduto, furono le esigenze della guerra a stimolare queste scoperte.

Così i Greci dell'Impero Bizantino (nato dall'antico Impero Romano)

usarono fino dal VII secolo d. C. una miscela combustibile di cui è andata perduta la segreta formula. Essa poteva bruciare sull'acqua senza essere spenta; era chiamata « fuoco greco » e fu micidiale per le navi di legno. Gli Arabi Maomettani, che assediavano Costantinopoli, furono respinti due volte, prima nel VII secolo e nuovamente nell'VIII secolo, soprattutto con l'uso del fuoco greco lanciato contro la loro flotta. Costantinopoli ebbe così altri sette secoli di vita, finché i Mussulmani Turchi la presero nel 1453.

Il fuoco greco, come i combustibili più comuni, richiedeva l'aria (o meglio l'ossigeno dell'aria) per bruciare.

Un cambiamento radicale fu apportato, invece, dalla polvere da sparo, con la quale la combustione diventava possibile senza bisogno dell'aria. In qualche modo (di nuovo per caso, senza dubbio) qualcuno dovette accorgersi che, mescolando carbone di legna e solfo con salnitro (nitrato di potassio) e riscaldando, si provocava una rapida e violenta combustione anche in assenza di aria. Questo accade perché il nitrato di potassio contiene ossigeno combinato debolmente, sicché, in un certo senso, esso può considerarsi una miscela di ossigeno con combustibili (nel Medioevo non si sapeva).

I primi cannoni pare siano stati usati nella battaglia di Crécy nel 1346; nei secoli successivi l'artiglieria acquistò sempre maggiore importanza e furono anche lentamente perfezionate armi da fuoco a mano. Tutto ciò apportò cambiamenti nella stessa struttura della società europea.

Un altro importante progresso dell'età medioevale fu la bussola, che implicava l'uso di un tipo di energia chiamato « magnetismo » (dal nome della città di Magnesia, nei cui pressi i Greci scoprirono i primi magneti naturali).

L'uso della bussola permise ai navigatori di conoscere la direzione, anche lontano dalla terraferma e quando le nubi coprivano il sole o le stelle a cui normalmente essi si riferivano, e stimolò così l'esplorazione degli oceani. È molto probabile che senza la bussola i grandi viaggi di Colombo e di coloro che lo seguirono non sarebbero stati fatti.

Potrebbe sembrare che l'importanza della polvere da sparo e della bussola fosse tale da escludere che nel Medioevo si facessero altre scoperte di tal peso. E tuttavia ce n'è una terza ancora maggiore, la quale, a differenza delle prime due non interessa alcuna forma di energia.

Intorno al 1450, proprio quando il Medioevo si avviava alla fine e si apriva l'Era Moderna (che spesso si fa partire, arbitrariamente, dalla scoperta dell'America), un tedesco di nome Giovanni Gutemberg sviluppò una tecnica di stampa con l'uso di caratteri mobili.

Nessuna scoperta prima dell'Era Moderna aveva mai preso piede così rapidamente. Nel giro di una generazione già la parola scritta dilagava. A tutti, almeno potenzialmente, divenne possibile imparare; gli studiosi potevano comunicare non più attraverso la lenta circolazione di trattati scritti penosamente a mano, ma attraverso la vasta produzione di volumi stampati.

Non furono di per sé le teorie di Copernico che poterono rivoluzionare l'astronomia nel secolo successivo, o le teorie di Vesalio che poterono rivoluzionare l'anatomia. Ma fu il fatto che poterono essere fissate in libri (pubblicati nello stesso anno, 1543) i quali in gran numero penetrarono ogni angolo nel mondo della cultura Europea diffondendosi così rapidamente da non poter essere più soffocate dall'autorità tradizionale.

La stampa portò ad un fermento intellettuale, liberò una specie di energia mentale, se si vuole, che sarebbe stata poi una potente spinta allo sviluppo della scienza moderna. Si introdusse una nuova concezione dell'universo, dimostrata per primo dallo scienziato italiano Galileo Galilei, che si volse alla misurazione accurata dei fenomeni fisici, alla traduzione, cioè, della osservazione qualitativa in leggi quantitative e formulate nel linguaggio matematico.

Questo condusse inevitabilmente allo studio quantitativo dei fenomeni dell'energia e del lavoro, così che il fuoco, che dapprima, centomila anni addietro, aveva fatto dell'uomo qualcosa di diverso da un animale, cominciò ad essere studiato oltre che usato. Tali studi apportarono così nuovi cambiamenti nella vita dell'uomo, da minimizzare anche quelli apportati dalla polvere da sparo e dalla bussola.

Per cominciare, la nuova era della scienza portò ad usi completamente nuovi del fuoco, poiché attraverso i tempi, dalla preistoria alle ere antiche, al Medioevo, lo sfruttamento del fuoco non aveva mai sostituito l'energia dei muscoli. Il fuoco diede bensì all'umanità nuove cose: metalli, terracotta, vetro, ma senza di esso gli uomini vi avrebbero semplicemente rinunciato, perché non c'era alcun modo di sostituire il fuoco coi muscoli.

Ma nonostante questi doni del fuoco l'uomo dovette sempre assoggettarsi alle fatiche che la vita richiedeva: continuò a spingere, sollevare, trainare pesi, tagliare, per la massima parte col solo aiuto dei suoi animali addomesticati.

In effetti l'uso occasionale di energia inanimata, per tante vie, aumentò piuttosto che diminuire la necessità di energia muscolare. L'acqua, per esempio, scorre dall'alto al basso, e quanto maggiore è il dislivello, tanto più rapido è il flusso e maggiore l'energia disponibile. Se il flusso è più rapido una ruota a pale può girare meglio e fornire più potenza alla macina. In Inghilterra, tuttavia, molti corsi d'acqua avevano solo lievi pendenze e fluivano lentamente. Per aumentare l'energia disponibile

bisognava innalzare l'acqua in un deposito da cui si lasciava poi cadere; ma portare l'acqua in alto significava altro lavoro muscolare da compiere.

Un particolare problema nelle miniere inglesi era quello di portare l'acqua fuori dalle profonde gallerie per prosciugarle: a questo punto l'ingegno umano dovette affrontare il problema del pompaggio.

Qui però ci si trovava in un circolo vizioso: sollevare l'acqua richiedeva energia, e questa si poteva ottenere nel modo più conveniente da acqua già innalzata. Bisognava quindi disporre di una sorgente esterna di energia che non richiedesse di far cadere l'acqua — o il vento che spingesse le pale di un mulino a vento, o la limitata energia dei muscoli dell'uomo o degli animali.

Ad ogni modo il problema di pompare a mano e i paradossi a cui sembrava condurre, stimolarono la ricerca di un nuovo mezzo per rompere il circolo vizioso, che avrebbe liberato l'uomo dalla schiavitù della fatica fisica.

Quando le miniere divennero più profonde e quindi si dovette pompare acqua più in alto, ci si accorse che non si poteva pomparla più in alto di dieci metri, per quanto energicamente si pompasse.

Galileo affrontò il problema di scoprire perché le pompe ad aspirazione dovessero avere questo limite, ma, per una volta, fallì nel suo intento. Un suo discepolo, Evangelista Torricelli, affrontò a sua volta il problema e poco dopo la morte di Galileo annunciò che l'acqua poteva essere aspirata in alto solo in virtù del peso dell'aria che premeva sull'acqua della cisterna sottostante.

Ordinariamente, diceva Torricelli, l'aria premeva allo stesso modo sull'acqua dentro il cilindro della pompa e nella cisterna da cui la si raccoglieva. Quando il pistone si alzava, però, creava un vuoto e la pressione non era più bilanciata, essendo ancora la stessa sulla cisterna, ma molto inferiore sull'acqua dentro la pompa che, allora, veniva spinta in alto.

A una altezza di dieci metri la colonna d'acqua sollevata con questo meccanismo pesava tanto quanto la colonna d'aria che premeva sulla cisterna. Le due colonne si bilanciavano e l'acqua non poteva essere sollevata più di così. Un liquido più leggero dell'acqua si sarebbe potuto sollevare più in alto, mentre uno più pesante non avrebbe raggiunto l'altezza di dieci metri.

Per dimostrare la sua teoria Torricelli usò il liquido più pesante che conosceva e quindi quello che si sarebbe sollevato alla minore altezza: il mercurio. Nel 1643 Torricelli ne riempì un tubo di vetro alto un metro chiuso ad una estremità e lo sospese con l'altra estremità immersa in un recipiente che conteneva ancora mercurio. Il peso dell'aria che vi premeva sopra non era sufficiente a bilanciare il peso della colonna di mercurio

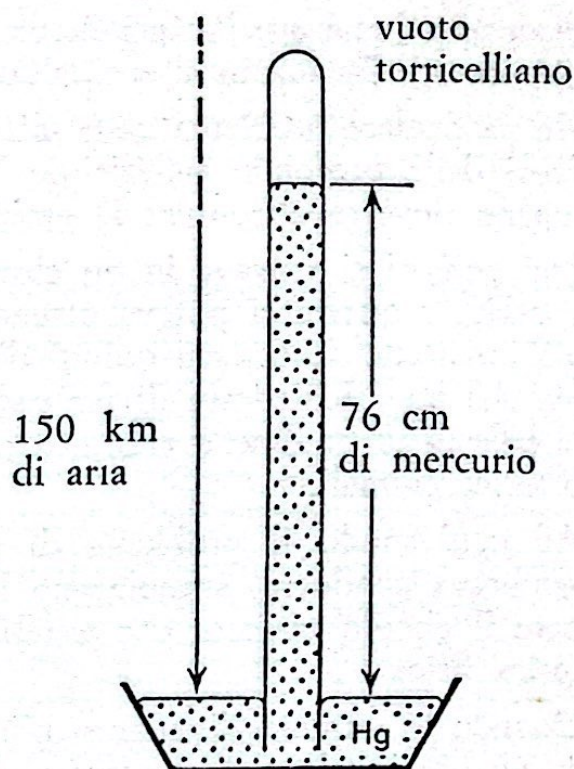



Fig. 2. Il barometro.

alta un metro, e questa quindi scese in parte dal tubo nel recipiente fermandosi all'altezza di 76 cm circa. La colonna di mercurio era quindi in equilibrio a quel livello, fornendo una prova visibile della forza esercitata dalla pressione atmosferica.

Nello spazio fra l'estremità chiusa del tubo e la colonna di mercurio si era prodotto il primo vuoto spinto (detto ancor oggi « vuoto Torricelliano ») mai raggiunto dall'uomo (*figura* 2). Torricelli aveva inventato il barometro, che è usato anche ora, praticamente nella stessa forma, per misurare piccole variazioni della pressione atmosferica, di giorno in giorno e di ora in ora, e per formulare previsioni meteorologiche.

Torricelli aveva così dimostrato che l'aria aveva un peso e quindi poteva esercitare una pressione. In effetti la pressione dell'aria al livello del mare è all'incirca 1 033 grammi per centimetro quadro, e quindi esercita sul nostro corpo una pressione totale di quasi 22 tonnellate. Di questo noi non ci accorgiamo perché l'aria esercita la sua pressione ugualmente in tutte le direzioni, dall'interno dei nostri tessuti verso l'esterno, come dall'esterno verso l'interno, così che tutto è in equilibrio e questa pressione passa inosservata.

Chi dubitasse della potenza delle differenze di pressione ottenute dall'uomo avrebbe dovuto essere presente alle prove dimostrative condotte dal fisico Otto von Guericke (che era anche sindaco della città di Magde-

burgo). Egli si era interessato al lavoro di Torricelli a tal punto da progettare una pompa aspirante aria invece che acqua. In comunicazione con un recipiente chiuso, e mossi da un congegno manuale, i pistoni aspiravano e quindi eliminavano l'aria un poco alla volta fino a produrre un buon vuoto nel recipiente.

Von Guericke usò la sua pompa nel seguente modo. Egli dispose due semisfere l'una contro l'altra facendone combaciare i bordi, senza fissarle in altro modo. Una delle semisfere aveva una valvola unidirezionale attraverso la quale veniva collegata alla pompa. Si poteva creare così il vuoto entro quelle che furono chiamate « le semisfere di Magdeburgo ».

Ora esse erano tenute insieme dalla pressione atmosferica esterna, un chilogrammo circa per centimetro quadrato. Per dimostrare questa forza, von Guericke attaccò due tiri di otto cavalli, uno ad ogni semisfera, e li fece partire in direzioni opposte. Ma le semisfere non si separarono.

Quando invece si introduceva aria all'interno, esse cadevano da sole per il proprio peso. (Se voi attaccate una ventosa ad una superficie liscia e umida e poi provate a tirarla con forza, ripetete in scala ridotta lo stesso esperimento).

In un altro esperimento von Guericke fece il vuoto in un cilindro aspirandovi così un pistone a tenuta, che inutilmente cinquanta uomini con una fune tentavano di trattenere. Queste esperienze rendevano evidente quanta potenza fosse nascosta nelle differenze di pressione e, tuttavia, rimanevano una curiosità scientifica, senza che si potesse farne un uso pratico.

Quello che mancava per produrre le differenze di pressione, era un mezzo che fosse migliore di quello muscolare. A forza di muscoli lavoravano le pompe d'aspirazione e quella di Guericke (allo stesso modo dei polmoni). Senza dubbio von Guericke dimostrò che un solo uomo, azionando una pompa a mano poteva superarne cinquanta, ma questa sua vittoria richiedeva che egli pompasse per lungo tempo. Il progresso industriale non poteva contare su potenze disponibili in moti così lenti.

Il problema trovò una soluzione nell'uso del vapore prodotto riscaldando l'acqua, ma questo merita una digressione.

Nel 1690 il fisico francese Denis Papin notò che lasciando fluire il vapore di acqua bollente in un recipiente, esso ne faceva uscire praticamente tutta l'aria rimanendovi ad una pressione eguale a quella dell'aria spostata.

Ma c'è una differenza da notare: l'aria poteva essere tolta dal recipiente solo pompando faticosamente, mentre il vapore che ne aveva preso il posto poteva essere eliminato semplicemente raffreddando il recipiente, poiché un grande volume di vapore si può condensare in poche gocce d'acqua, lasciando il contenitore praticamente vuoto. L'intero

processo richiedeva, come sorgente di energia, null'altro che un poco di legna da bruciare per far bollire l'acqua e ricavarne il vapore. Non più quindi sforzo muscolare per il noioso lavoro di pompaggio. In realtà il vuoto, che si otteneva lentamente con la pompa, si realizzava in pochi secondi quando un getto d'acqua fredda sul contenitore faceva condensare il vapore. Papin progettò una macchina in cui il vuoto prodotto aspirava un pistone verso il basso (in virtù della pressione atmosferica), e questo a sua volta sollevava l'acqua. Questo congegno non poté avere un uso pratico, ma dimostrò la possibilità di sollevare l'acqua per mezzo di un vuoto prodotto dal vapore.

Pochi anni più tardi, nel 1698, un ingegnere militare inglese, Thomas Savery, inventò la prima macchina che potesse funzionare praticamente, basata su questo principio. Egli sollevò acqua più in alto possibile con una pompa a vapore, poi sfruttò il vapore in un altro modo. Generando vapore ad alta pressione in un contenitore, poteva immetterne un violento getto nella colonna d'acqua e sollevarla ancora di più, fino a farla uscire dalla sommità. C'era però un guaio: l'uso di forti pressioni nei contenitori che si potevano costruire con le tecniche di allora era pericoloso. Gli operai addetti a queste macchine rischiavano sempre di essere ustionati anche mortalmente dalle esplosioni. La macchina di Savery era utile ma in fondo non valeva il rischio.

Nel decennio seguente, o pressappoco, un fabbro inglese, Thomas Newcomen (che poteva anche non saper nulla della macchina di Savery) concepì una pompa che lavorava con vapore a pressione atmosferica. Un contenitore veniva riempito di vapore e poi raffreddato; di nuovo si riempiva di vapore e si raffreddava, e così via. Era in sostanza il processo di Papin ripetuto continuamente, così che riproduceva il lavoro di una pompa ad aria, con la differenza che l'energia non era muscolare, ma fornita dal fuoco.

Non c'erano alte pressioni in gioco, e la mancanza di pericolosità fece sì che la macchina di Newcomen diventasse comune nelle miniere, dove si doveva pompare l'acqua che filtrava nelle gallerie. Nel 1778 più di settanta macchine di Newcomen lavoravano soltanto in Cornovaglia.

Questo tipo, tuttavia, era ancora lento e molto inefficiente. Richiedeva grandi quantità di combustibile, disperdendone più del 99 per cento dell'energia. Intorno al 1760 l'ingegnere civile inglese John Smeaton perfezionò la macchina raddoppiandone il rendimento, che tuttavia rimaneva ancora basso. Inoltre la macchina di Newcomen era poco adattabile ad altri usi che non quello di pompare.

Occorreva qualcosa di più, e sulla scena avanzò James Watt.

Nel 1765 James Watt, un ingegnere meccanico scozzese costruttore di strumenti, ebbe una macchina Newcomen da riparare. Ma anche dopo averla rimessa in sesto non fu soddisfatto del modo in cui funzionava.

Durante una meditabonda passeggiata domenicale gli parve di aver capito quale fosse la principale causa della sua scarsa efficienza. Il contenitore veniva portato alla temperatura del vapore che racchiudeva, per poi essere raffreddato e produrre il vuoto. Fin qui tutto bene. Ma quando altro vapore veniva introdotto per il ciclo successivo, parte di esso condensava sulle pareti ancora fredde. Solo dopo che una considerevole quantità di vapore era stata introdotta le pareti tornavano alla temperatura a cui il vapore non vi condensava più sopra. Ad ogni ciclo, quindi, enormi quantità di combustibile erano necessarie soltanto per annullare il lavoro fatto dall'acqua che aveva raffreddato la camera e prodotto il vuoto nel ciclo precedente.

Watt introdusse una seconda camera (il « condensatore ») in cui andava a finire il vapore. Il condensatore veniva mantenuto freddo, mentre la prima camera, il « cilindro », rimaneva costantemente calda. In questo modo i due processi, di riscaldamento e di raffreddamento, non dovevano cancellarsi a vicenda ad ogni ciclo. Nel 1769 Watt disponeva di una macchina funzionante con una efficienza notevolmente maggiore di uno qualsiasi dei modelli di Newcomen. Inoltre, poiché fra un ciclo e l'altro non c'era più la lunga pausa necessaria a riscaldare il cilindro, la macchina di Watt lavorava più velocemente.

Watt introdusse molti altri ingegnosi perfezionamenti, come quello di far entrare il vapore alternativamente su ambedue le parti del pistone. Prima la pressione atmosferica sospingeva rapidamente il pistone in una sola direzione, lasciando che la crescente pressione del vapore dalla parte opposta lo facesse tornare lentamente indietro. Col vapore da ambedue i lati, la pressione atmosferica spingeva rapidamente il pistone nelle due direzioni alternativamente, e l'efficienza crebbe ancora. Nel 1790 la macchina di Watt aveva completamente sostituito quella di Newcomen, e nel 1800 circa cinquecento macchine di Watt erano installate in Inghilterra.

Oggi Watt è considerato « l'inventore della macchina a vapore » il che naturalmente non è del tutto esatto. La ragione della sua fama, comunque, non risiede solo nei perfezionamenti alla macchina di Newcomen, ma anche nel fatto che egli per primo ne fece qualcosa di più di una pompa. Intorno al 1780 egli progettò congegni meccanici che convertivano il moto alternativo del pistone in moto rotatorio di una ruota, e quindi con l'uno e l'altro movimento si poteva disporre di potenza per varie attività. Fin dai primi tempi queste macchine furono usate nelle fonderie per azionare i mantici che mantenevano la corrente d'aria nei forni, oppure i magli che frantumavano il minerale. La ormai versatile macchina a vapore era diventata il primo dei « motori fondamentali », il primo congegno moderno, cioè, capace di sfruttare l'energia così come

si trova in natura per azionare dei meccanismi. Con ciò iniziava la Rivoluzione Industriale.

Dal tempo di Watt, in questi due secoli, la macchina a vapore è stata continuamente perfezionata, ottenendo migliori rendimenti. Ciò che, però, segnò il culmine della Rivoluzione Industriale non fu il vapore, ma l'elettricità.

L'energia contenuta nell'elettricità, come quella del vapore, era conosciuta anche fra gli antichi, ma era rimasta una curiosità e un gioco. Nel 1800 si cominciò a trovare il modo di combinare metalli e soluzioni chimiche sì da ottenere una corrente elettrica continua. Essa era di capitale importanza per gli scienziati, ma poteva essere prodotta solo in piccole quantità e sarebbe stato troppo costoso usarla su larga scala.

Nel 1831 lo scienziato inglese Michael Faraday scoprì un nuovo metodo per produrre correnti elettriche. Egli notò che un disco di rame, fatto ruotare fra i poli di un magnete, produceva una corrente elettrica. Questo fu il primo « generatore elettrico ». Era allora solamente necessario mantenere in moto continuo un generatore con flussi d'acqua, o col vapore, per produrre elettricità a basso costo e in quantità a volontà, senza lavoro muscolare.

Circa nello stesso tempo il fisico americano Joseph Henry inventò un sistema col quale una corrente elettrica faceva girare una ruota, cioè un « motore elettrico ». Alfine, dopo decenni durante i quali le tecniche usate vennero perfezionate, fu possibile avere economicamente a disposizione l'elettricità (grazie a Faraday) con la quale svolgere diverse attività per mezzo dei motori elettrici (grazie ad Henry).

Verso la fine del diciannovesimo secolo si scoprì che la corrente elettrica era costituita da particelle che potevano anche essere fatte viaggiare nel vuoto ed essere controllate delicatamente in numero e direzione per mezzo di campi magnetici. Queste particelle (« elettroni ») diedero vita agli apparecchi elettronici di oggi, come la radio e la televisione.

Chiunque paragoni lo stato dell'uomo di oggi con quello del 1750 e poi quello dell'uomo del 1750 con quello dell'età della pietra, può facilmente concludere che, nonostante tutti i cambiamenti avvenuti prima del 1750, quelli avvenuti dopo sono stati i più radicali e sorprendenti.

La conclusione più ragionevole pare essere che, di tutti i progressi tecnologici nella storia dell'uomo, quelli più ricchi di conseguenze furono la scoperta del fuoco e l'invenzione della macchina a vapore. La prima mise a disposizione dell'uomo l'energia della combustione, la seconda ne permise l'uso come motore fondamentale. Mi sembra, allora, che la storia dell'uomo sia molto più storia delle sue conquiste nell'uso dell'energia, che storia dei capricci di regnanti e di conquistatori.

Capitolo 3

Il moto e la sua misura

Il nuovo atteggiamento scientifico inaugurato da Galileo prima del 1600 non era rivolto principalmente allo sviluppo e al perfezionamento di tecniche per lo sfruttamento dell'energia. Questo poteva in effetti essere considerato quasi un prodotto secondario.

Gli scienziati, piuttosto, applicarono questa nuova metodologia della misura quantitativa al fine di soddisfare la loro curiosità sui meccanismi dell'universo e sui princìpi che li reggevano. (Se poi questo portava a qualche benefica innovazione, tanto meglio, naturalmente).

Essi cominciarono a studiare quantitativamente l'energia, in quelle sue forme in cui fino allora gli uomini l'avevano usata senza tuttavia averne una chiara comprensione e proprio per questo finora anche noi ne abbiamo parlato senza dare esatte definizioni. Come vedremo, ciò che essi scoprirono non solo era valido (anche se sulle prime non ne avevano neppure il sospetto) per il mondo inanimato che analizzavano così attentamente, ma era altrettanto applicabile agli organismi viventi e al corpo umano.

Una forma ovvia di energia è il movimento, perché esso più direttamente può essere convertito in ciò che consideriamo lavoro. La pala che smuove il terreno, l'ascia che col suo moto affonda nel tronco dell'albero, i veicoli che trasportano carichi, l'ariete che demolisce le mura di una fortezza, tutti mostrano chiaramente la relazione fra movimento e lavoro. (L'energia insita nel moto si chiama « energia cinetica » da una parola greca che significa « muoversi »).

Intorno al 1580 Galileo fece esperimenti con corpi in moto. Poiché a quell'epoca non esistevano buoni orologi, egli dovette improvvisare metodi per misurare brevi intervalli di tempo (inclusi quelli di far gocciolare acqua da un foro sul fondo di un vaso, e di auscultare il battito del proprio polso).

Ma questi espedienti non erano adatti a misurare la velocità di corpi che cadevano liberamente; così egli studiò invece il moto di sfere che rotolavano su un piano inclinato. Diminuendo sempre più l'inclinazione del piano poteva far guadagnare velocità alla sfera lentamente quanto voleva. Egli riproduceva in tal modo gli effetti della caduta libera con un moto rallentato.

I risultati delle sue ricerche furono ripresi e ordinati in sistema un secolo più tardi nel 1683, dallo scienziato inglese Isaac Newton, che diede al mondo quelle che ora sono chiamate le « tre leggi del moto ». La prima legge era basata sull'osservazione di Galileo, che una sfera liscia lasciata rotolare su una superficie levigata orizzontale rallentava molto lentamente. Più liscia era la sfera e la superficie, più piccolo era il rallentamento.

La prima legge del moto di Newton era espressa così: « Ogni corpo persiste nel suo stato di quiete o di moto uniforme lungo una traiettoria rettilinea, finché una forza non agisce su di esso cambiandone lo stato ».

Ma benché una sfera che rotoli su una superficie piana mantenga una velocità costante (idealmente), questo non è vero per una sfera che rotoli lungo un piano inclinato, o cada liberamente. Questi corpi, come mostrò Galileo, sono sottoposti ad una « accelerazione » *. La loro velocità, cioè, aumenta con regolarità durante la caduta. Galileo dimostrò con misure dirette che la velocità aumentava in proporzione al tempo trascorso dall'inizio del moto, e che lo spazio percorso era proporzionale al quadrato di tale tempo.

Ora, cambiare una situazione, che di per sé non muterebbe, richiede uno sforzo; questa, almeno, è l'esperienza comune. Mettere in movimento un oggetto, allo stesso modo che fermarlo, richiede uno sforzo. Chiunque abbia provato a lanciare o ad afferrare una palla, se ne è reso conto. Per la invariabilità stabilita dalla prima legge del moto, dunque, qualsiasi intervento che aumenti o diminuisca la velocità, o che cambi la direzione del moto, è una accelerazione e questa deve essere generata da qualcosa, che viene definita « forza ».

Per ogni dato oggetto, la grandezza della forza necessaria a dargli un'accelerazione è proporzionale a questa accelerazione. È di comune esperienza che si richiede uno sforzo maggiore per lanciare o per afferrare una palla veloce che una lenta. D'altra parte è pure noto a tutti come sia più faticoso smuovere un oggetto pesante (o fermarlo se si sta muovendo) che uno leggero. È meno arduo afferrare una pallina da ping-pong che una palla da base-ball che viaggi alla stessa velocità.

La proprietà di un corpo, secondo la quale esso acquista una certa acce-

* Uniforme, in questo caso, come spiegano le parole che seguono (*N.d.T.*).

lerazione sotto l'azione di una forza determinata, viene chiamata « massa » di quel corpo. (Il concetto di massa fu chiaramente definito da Newton per primo)*. Più grande è la massa, più piccola è l'accelerazione impressa da una forza data.

L'esperienza quotidiana può darci una generica idea di quali saranno gli effetti di una certa forza, ma Newton, sulla base delle misure eseguite da Galileo, poté formulare così la seconda legge del moto: « Una forza applicata ad un corpo imprime ad esso un'accelerazione direttamente proporzionale alla grandezza della forza e inversamente proporzionale alla massa del corpo ». In linguaggio matematico si può scrivere che $a = f/m$, ovvero che $f = m\,a$, ove f significa forza, a è l'accelerazione, m la massa.

La Luna, benché si muova continuamente, non percorre una linea retta, ma una traiettoria curva intorno alla Terra, sicché non è in realtà un esempio della prima legge del moto. La sua velocità è continuamente accelerata, nel senso che la direzione del moto cambia continuamente, e quindi una forza deve costantemente agire su di essa. Poiché questa variazione del moto è sempre nella direzione della Terra, è logico sospettare che la forza abbia origine qui sulla Terra.

Newton riuscì a dimostrare che la stessa forza capace di far cadere una mela al suolo con una certa accelerazione, bastava a spiegare esattamente l'accelerazione imposta alla Luna nel suo viaggio attraverso gli spazi. Questo aiutò a far capire che in generale gli oggetti celesti non seguono leggi differenti da quelle che si osservano sulla Terra, ma le stesse leggi fondamentali valgono ovunque nell'universo (almeno entro i limiti della nostra conoscenza).

Newton argomentò che la forza attrattiva, che attraeva la mela al suolo e guidava la Luna nel suo moto curvilineo, fosse un particolare esempio di una situazione più generale nella quale ogni oggetto nell'universo esercitasse una attrazione su qualunque altro oggetto nell'universo. (La « legge di gravitazione universale »).

Alle due leggi Newton aggiunse poi una terza legge per la quale: « Ad ogni azione o forza corrisponde una azione o forza uguale e contraria ». Questa legge è applicata ogni volta che si dia il via ad un razzo.

Applicando le tre leggi del moto Newton poté dimostrare che la forza di gravitazione universale fra due oggetti doveva variare con l'inverso del quadrato della distanza fra i loro centri, e direttamente con il prodotto delle loro masse:

$$f = \frac{m\,m'}{d^2}\,.$$

* Ancora oggi vi sono problemi concettuali relativi alla definizione di massa (*N.d.T.*).

Questa legge descriveva il moto dei corpi celesti con precisione sorprendente. Essa forniva uno schema così meravigliosamente semplice ed efficace dell'universo, che inequivocabilmente impose la scienza moderna come un'importante conquista intellettuale e liberò per sempre l'umanità dalla idolatria per le speculazioni degli antichi pensatori Greci. (Nel ventesimo secolo è stata sviluppata una nuova e più elaborata conoscenza dell'universo che meglio spiega alcuni dei fenomeni scoperti nel regno dell'immensamente piccolo e in quello dell'immensamente vasto. Sono completamente cambiati i concetti di forza e di gravitazione, e quindi quelli di moto, spazio, e tempo. La teoria Newtoniana, tuttavia, per molti scopi è ancora valida).

Una volta che la nozione di misurazione del moto fosse saldamente penetrata nella mentalità scientifica, ne seguiva che anche il lavoro fosse una grandezza misurabile.

Poiché l'applicazione di una forza ad un corpo ne modificava lo stato « naturale » conseguente all'azione di qualsiasi forza che già agisse su di esso, la cosa più semplice parve misurare il lavoro fatto moltiplicando la forza per la distanza percorsa dal corpo contro qualsiasi resistenza si opponesse al moto.

La misura di grandezze come forza e lavoro comporta l'uso di unità che non sono familiari ai profani; ma queste sono basate a loro volta sulle unità di massa, distanza e tempo, che invece sono note. Noi tutti sappiamo che le distanze sono misurate, per esempio, in centimetri, metri, chilometri, e le masse in grammi, chilogrammi, tonnellate.

(« Massa » e « peso » sono spesso confuse perché vengono usate le stesse unità per ambedue, e perché, sulla superficie della Terra, un'unità di massa è definita in modo che risulti eguale ad un'unità di peso. Il peso, comunque, è l'effetto dell'attrazione della Terra su un oggetto, e questo decresce con la distanza dal centro della Terra. La massa, invece, è la resistenza che un oggetto oppone ad essere accelerato (« inerzia » *N.d.T.*) da una forza, e non ha nulla a che fare con la gravità terrestre. Di conseguenza, sulla Luna, che ha una gravità alla superficie pari a solo un sesto di quella terrestre, un oggetto che pesasse sei chilogrammi, peserebbe solo un chilogrammo, ma avrebbe ancora una massa di sei chilogrammi. Pertanto, benché appaia così leggero, richiederebbe uno sforzo eguale sulla Luna e sulla Terra per imprimergli una determinata accelerazione).

Gli scienziati fanno universalmente uso del sistema metrico, nel quale l'unità fondamentale di lunghezza è il metro e quella di massa è il grammo. Si usano anche il centimetro, eguale alla centesima parte del metro, e il chilogrammo, pari a mille grammi. L'unità di tempo è il minuto

secondo *. Ora, la « velocità » è una misura dello spazio percorso, in una direzione, in un intervallo di tempo. Se un corpo percorre due chilometri in un minuto, diremo che la sua velocità è di due km al minuto. Nel sistema metrico la velocità è misurata in centimetri al secondo (cm/sec) o metri al secondo (m/sec). L'« accelerazione » misura la variazione della velocità in un intervallo di tempo. Supponiamo che un oggetto aumenti la propria velocità uniformemente nel tempo. Ad un certo istante sta muovendosi ad 1 cm/sec, un secondo più tardi a 2 cm/sec, un secondo dopo a 3 cm/sec e così via. La sua velocità aumenta di un centimetro al secondo per ogni secondo, così possiamo dire che la sua accelerazione è (1 cm/sec)/sec.

Queste unità si possono manipolare come fossero realmente quantità che rappresentano frazioni numeriche. Così se si considera (a/b)/b si può scrivere $a/b \times 1/b$ cioè a/b^2; e analogamente (1 cm/sec)/sec si può scrivere 1 cm/sec^2, che si legge « un centimetro per secondo quadrato ». Se si misurano le distanze in metri, l'accelerazione sarà espressa in metri/sec^2.

Ora, secondo la legge di Newton la forza è uguale alla massa per l'accelerazione (ricordate la relazione $f = ma$). Dobbiamo dunque introdurre l'unità di misura per la massa. Si è convenuto di usare il grammo quando per le distanze si usa il centimetro, e il kg quando si usa il metro.

La forza che agisce su un corpo la cui massa è espressa in grammi sarà allora misurata in g cm/sec^2. A questa grandezza i fisici hanno dato il nome di « dina » (che in greco significa « forza »).

Una dina, allora, può essere definita come la quantità di forza che, applicata ad una massa di un grammo, le imprime una accelerazione di 1 centimetro al secondo quadrato: 1 dyne = 1 g cm/sec^2.

Alla grandezza kg m/sec^2 è dato il nome di newton e poiché 1 kg vale 1 000 grammi, e 1 metro vale 100 centimetri, segue che un newton vale 100 000 dine.

Consideriamo ancora che il lavoro rappresenta una forza esercitata lungo una distanza. Se la forza è misurata in dine, e la moltiplichiamo per la distanza in centimetri, otteniamo il lavoro in unità di g cm^2/sec^2. Questa unità è chiamata « erg » (dal greco « lavoro »).

In altri termini, compiamo il lavoro di un erg quando esercitiamo la forza di una dine su un corpo per un tratto di un cm. In simboli: 1 erg = 1 g cm^2/sec^2.

D'altra parte se la forza è misurata in newton e si moltiplica per la

* I sistemi più usati hanno come unità fondamentali: centimetro, grammo massa, secondo (c.g.s.), oppure metro, chilogrammo massa, secondo (M.K.S.) (*N.d.T.*).

distanza in metri si ottiene l'unità chiamata « joule » (in onore al fisico Joule).

Un joule di lavoro implica l'azione di una forza di 1 newton per un tratto di 1 metro: 1 joule = 1 kg m²/sec².
Poiché 1 newton vale 100 000 dine, e un metro vale 100 cm, un joule vale 10 000 000 di erg.

Avendo ricondotto fenomeni come la forza e l'energia a quantità misurabili, si era aperta la strada allo studio delle leggi esatte con cui certi fenomeni cambiano in natura, oppure altri fenomeni non cambiano.

È evidente che un corpo in movimento può compiere un lavoro, e quindi possiede « energia cinetica » (energia di moto). Dalle leggi del moto e dalle definizioni di forza e di lavoro si può mostrare che l'energia cinetica di un corpo è esprimibile con l'equazione: $E_k = ½\, m\, v^2$ ove E_k rappresenta l'energia cinetica, *m* la massa, *v* la sua velocità.

Supponiamo ora che una sfera di ferro di 10 kg venga lanciata verso l'alto ad una velocità di 49 metri al secondo. Nel momento in cui parte, essa ha una energia cinetica di (½) (10) (49) (49) ovvero circa 12 000 newton.

Tuttavia, mentre la sfera si innalza, la forza di gravità attirandola verso il basso, ne rallenta la velocità. Dopo un secondo la velocità è scesa a 39,2 metri al secondo e dopo due secondi è 29,4 metri al secondo. Dopo cinque secondi (ha raggiunto l'altezza di 122 metri) la velocità si annulla (almeno rispetto alla superficie della Terra), e la sfera resta per un attimo ferma. Ma, mentre la velocità decresce, pure l'energia cinetica decresce (½) (10) (0) (0), e al momento dell'arresto sarà evidentemente nulla.

Cosa accade dell'energia cinetica che in tal modo scompare mentre la sfera si innalza? Non è scomparsa per sempre, poiché la sfera, dopo aver raggiunto il culmine della traiettoria, comincia a cadere, prima lentamente e poi sempre più velocemente per l'attrazione della gravità.

Quando arriva di nuovo al suolo (qui trascuriamo gli effetti della resistenza dell'aria) essa ha esattamente la stessa velocità con la quale era partita, con la sola differenza che, invece di viaggiare verso l'alto, ora sta scendendo.

La velocità è ancora 49 metri al secondo e l'energia cinetica è ancora 12 000 newton come alla partenza. Dove stava allora, quando la sfera era ferma in alto?

Per comprendere il problema, considerate che un oggetto può possedere energia anche soltanto in virtù della sua posizione. Un sasso in cima

ad un declivio non pare che possieda nessuna particolare energia, finché giace al suo posto, e vi può restare per sempre senza compiere alcun lavoro. Ma se quello stesso sasso viene spinto lungo la discesa, esso rotola guadagnando velocità (e quindi energia cinetica) e se colpisse un uomo in fondo al pendio potrebbe ucciderlo. L'energia posseduta in virtù della posizione viene chiamata « energia potenziale » (e la indicheremo con E_p) poiché essa non appare finché non si fa qualcosa che le permetta di manifestarsi, e quindi è una proprietà potenziale e non una proprietà effettiva.

La nostra sfera di ferro (o il sasso, o in generale una qualsiasi massa) perde l'energia cinetica mentre sale, ma accumula energia potenziale. Al culmine della sua salita tutta l'energia cinetica si è convertita in energia potenziale. Quando, poi, comincia la caduta, l'energia potenziale comincia ad essere trasformata in energia cinetica, finché, al fondo, è tutta energia cinetica. In effetti, se la sfera fosse stata lasciata cadere da una altezza intermedia, avrebbe sviluppato una energia cinetica che, al suolo, sarebbe stata eguale a quella perduta per raggiungere quell'altezza. Ad ogni punto del suo volo, dunque, l'energia cinetica perduta equivale esattamente all'energia potenziale accumulata, e viceversa.

L'energia, a conti fatti, non scompare, né riappare, ma per tutto il tempo si trasforma in una forma o nell'altra. L'energia « si conserva », e se noi sommiamo insieme energia cinetica ed energia potenziale, definendo la risultante « energia meccanica » (E_m), possiamo dire che questo esprime la legge della « conservazione dell'energia meccanica ».

Qui abbiamo un esempio di un tipo di costanza in natura, di cui gli uomini non poterono accorgersi finché non cominciarono a commisurare accuratamente i fenomeni.

Naturalmente non dobbiamo credere che quando un oggetto cade al suolo abbia convertito *tutta* l'energia potenziale in energia cinetica. Esso, in realtà, non può scendere di più e compiere altro lavoro; ma se apriamo una buca profonda cento metri, l'oggetto, che pareva essere giunto alla fine della sua caduta, riprenderà subito a precipitare compiendo nuovo lavoro. È forse venuta da qualche parte una energia potenziale supplementare?

Non è così, ma si tratta solo di sistema di riferimento. Il sasso in cima al pendio ha una certa energia potenziale, rispetto al suolo, ma ne ha molto di più rispetto al centro della Terra; se, infatti, esistesse una buca tanto profonda, esso continuerebbe a cadere per migliaia di chilometri ancora dopo aver raggiunto il livello del suolo. Un oggetto anche al centro della Terra ha ancora energia potenziale rispetto al Sole, e anche nel centro del Sole ha energia potenziale rispetto al centro della galassia. In nessun punto dell'universo si può

trovare una energia potenziale realmente e assolutamente nulla, e infatti questa assenza di un « sistema assoluto di riferimento » è uno dei punti fondamentali nella teoria della relatività di Einstein.

Ma la mancanza di un sistema assoluto di riferimento non importa molto. I fisici hanno sempre a che fare con *differenze* di energia potenziale, piuttosto che con valori assoluti. In altre parole, un oggetto in cima ad una scarpata alta mille metri ha maggiore energia potenziale di uno che stia nel fondo, ed è questa differenza fra le due energie che ci interessa, finché restiamo su questo pianeta. Per semplicità possiamo definire eguale a zero l'energia potenziale alla superficie della Terra, e così l'energia potenziale ad una certa altezza coincide con la differenza di energia fra quell'altezza e il suolo, poiché $x - 0 = x$.

L'energia cinetica può essere considerata allo stesso modo come una differenza, piuttosto che come un valore assoluto; allora risulta che l'energia meccanica viene conservata indipendentemente dal sistema di riferimento.

Un'altra importante proprietà dell'energia potenziale è che essa dipende solo dalla posizione e non dal cammino attraverso cui quella posizione è stata raggiunta. Immaginate tre palle da cannone in cima ad una rupe. Una di esse si trova lì perché è stata sparata in modo da raggiungere la vetta al culmine della sua traiettoria. La seconda non è stata trattata così brutalmente, ma è stata trasportata lungo un percorso tortuoso che si inerpicava lentamente fino alla vetta. La terza è stata deposta lì da un aeroplano, con una lunga fune.

Ora se queste tre palle vengono lasciate cadere dalla rupe, pensate che la seconda, trasportata così delicatamente abbia meno energia delle altre, o che la terza, che aveva temporaneamente acquistata una enorme energia potenziale, portata in alto dall'aereo, abbia maggiore energia delle altre?

Tutte le tre palle possiedono la stessa energia: quella dovuta alla posizione occupata nel momento in cui le si considera. La loro storia passata non ha alcuna influenza.

Allo stesso modo, supponete che una delle palle sia stata lasciata semplicemente cadere dalla vetta, e un'altra sia stata fatta rotolare lungo un pendio senza attrito e in lieve pendenza. Questa raggiungerebbe il fondo con la stessa energia cinetica della prima. Potrebbe accelerare la propria corsa più lentamente, ma per un tempo più lungo, sicché arriverebbe al fondo del pendio con la stessa velocità ed energia cinetica che avrebbe acquistato cadendo invece liberamente. E se la terza palla cadesse lungo un percorso senza attrito, ma a saliscendi, così da interrompere ogni tanto la discesa per risalire parzialmente, raggiungerebbe comunque il fondo con la stessa energia cinetica.

Quando una proprietà di un oggetto si conserva, come nel caso dell'energia meccanica, allora, quando l'oggetto passa dallo stato A allo stato B,

la variazione di quella proprietà dipende solo dalla natura degli stati A e B e non dal modo in cui è avvenuto il passaggio da A a B.

Per il fisico è molto soddisfacente trovare di queste limpide proprietà di conservazione, ed egli cerca sempre di scoprirne altre ancora.

Consideriamo due oggetti anelastici, i quali, cioè, non rimbalzano via se si urtano, ma rimangono « appiccicati » insieme *. La cera molle o l'argilla sono esempi di sostanze anelastiche.

Immaginiamo due palline di cera, di eguali dimensioni, che si avvicinino l'una all'altra frontalmente, con eguali velocità di due metri al secondo su una superficie piana e senza attrito. Esse si scontrano e si arrestano appiccicate l'una contro l'altra così che le due velocità si annullano apparentemente a vicenda.

Se la velocità di una pallina è + 2 metri/sec, la velocità dell'altra sarà — 2 m/sec, e quindi la loro somma è zero prima dell'urto come dopo l'urto.

Se voi vi limitaste a considerare questo solo caso, potreste sospettare che la velocità, in queste condizioni, sia una proprietà costante, e cioè che la somma algebrica delle velocità delle parti costituenti un sistema rimanga invariata per qualunque cambiamento relativo fra le parti del sistema.

Ma supponete che le due palline di cera non siano di eguale dimensione; che, per esempio, quella proveniente da sinistra sia tre volte più grande (e quindi più pesante) dell'altra, pur avendo la stessa velocità di 2 m/sec. La velocità totale è ancora zero, ma quando si urtano e si appiccicano insieme, le palline non si arrestano. Esse, ora legate assieme, si muovono nella direzione in cui viaggiava quella più grossa, ma alla velocità di 1 m/sec. La velocità totale del sistema non è conservata.

Fu il fisico inglese John Wallis che nel 1671 fece notare che non si conserva la velocità, ma il prodotto della massa per la velocità ($m \cdot v$), che è chiamato « quantità di moto » (o anche « momento »).

Nel caso delle sfere non eguali supponiamo che una pesi due grammi e l'altra sei grammi. Se ambedue viaggiano alla velocità di 2 m/sec, le loro quantità di moto non sono eguali, ma per la prima vale 2 per 2 cioè 4 grammi × metri per secondo (g · m/sec) mentre per la seconda vale 6 per 2 cioè 12 g · m/sec. Considerando che le due velocità hanno segno contrario, anche le due quantità di moto saranno di segno contrario per cui il valore totale sarà 12 — 4 = 8 g · m/sec prima della collisione.

* Tali urti si chiamano, più precisamente, « *completamente anelastici* » (*N.d.T.*).

Dopo la collisione le due palline, insieme, pesano 8 grammi e hanno una velocità di 1 m/sec, per cui la quantità di moto del sistema vale ancora 8 per 1 cioè 8 g · m/sec.

L'esperienza mostra che la quantità di moto è sempre conservata sotto certe condizioni. Si conserva anche nella collisione di due sfere elastiche (per esempio di vetro o di acciaio) che rimbalzano invece di appiccicarsi, purché si tenga presente che se le velocità e le quantità di moto sono prese col segno positivo in una direzione, devono avere il segno negativo quelle che sono nella direzione opposta.

Ci sono anche noti metodi geometrici per scomporre i moti in qualsiasi direzione in componenti positive o negative, e la quantità di moto si conserverà anche se le sfere non si urtano frontalmente, o se sono interessate più di due sfere, come quando una palla colpisce le altre nel gioco del biliardo. Oppure, se un fucile viene sospeso ad una fune e lasciato fermo, la sua quantità di moto è nulla. Se però si fa scattare il grilletto e partire un colpo, una componente del sistema (la pallottola) parte con una notevole quantità di moto. Il solo modo nel quale il sistema può conservare nulla la propria quantità di moto, è di far partire nella direzione opposta il fucile, il quale, essendo molto più pesante della pallottola, acquisterà la stessa quantità di moto con una velocità molto minore.

Un'altra grandezza viene conservata: il « momento angolare », ovvero il « momento della quantità di moto » (quantità di moto moltiplicata per il raggio del moto circolare). Questo è dimostrato molto elegantemente da una pattinatrice che ruota su se stessa il più velocemente possibile. Ogni parte del suo corpo possiede un momento angolare dipendente dalla sua velocità di rotazione, ma le parti più lontane dall'asse di rotazione, hanno un maggior momento angolare per unità di massa, poiché descrivono cerchi più larghi e possiedono quindi maggiore velocità. Nel caso della pattinatrice queste parti sono le braccia allargate.

Se essa avvicina le braccia al corpo, queste perdono un poco del loro momento angolare, poiché descrivono cerchi più piccoli, e hanno minore velocità. Ma il momento angolare si conserva, e quindi quanto viene perduto da una parte, si recupera dall'altra: il corpo della pattinatrice comincia infatti a ruotare con grande velocità, facendola roteare come una trottola.

Purtroppo queste proprietà di conservazione valgono con esattezza solo nel caso ideale in cui non esistano attriti, né la resistenza dell'aria. Questa situazione non si realizza mai completamente sulla Terra. In una situazione ideale un pendolo, senza attriti e resistenze, continuerebbe ad oscillare senza mai fermarsi, una palla continuerebbe a rimbalzare, e le palle

da biliardo non cesserebbero mai di muoversi ed urtarsi, e la pattinatrice continuerebbe a roteare. Ma nulla di tutto ciò accade.

Quando una palla è lanciata in alto, non tutta la sua energia cinetica si converte in energia potenziale, ma una parte si perde per vincere la resistenza dell'aria. E, quando comincia a ricadere, non tutta l'energia potenziale si converte in energia cinetica, perché ancora una parte viene spesa a causa degli attriti con l'aria. Quando rimbalza e riparte verso l'alto, un'altra parte di energia viene perduta nel rimbalzo, perché una palla non è mai completamente elastica. Nessun sistema, per quanto ingegnoso, può evitare queste perdite nei casi pratici, e così l'energia meccanica e i momenti non si conservano mai esattamente.

La presenza di questi attriti, inoltre, fa sì che abbia importanza il particolare modo in cui un sistema passa dallo stato A allo stato B. Un corpo lasciato cadere da una rupe, attraverso l'aria, perde relativamente poca energia per l'attrito, mentre se rotola lungo un pendio (con attrito, non senza attrito come quello ideale che avevamo immaginato prima), quando giunge al fondo ha perduto una considerevole parte di energia. Più è dolce il pendio e quindi più è lungo il percorso per giungere al fondo, maggiore è l'attrito totale e quindi minore l'energia cinetica all'arrivo.

Per arrivare ad una situazione in cui realmente si potesse parlare di conservazione, bisognava in qualche modo curarsi dei fenomeni d'attrito e di altre imperfezioni, ma per oltre un secolo e mezzo dopo Newton il problema non venne trattato adeguatamente.

Ciò che era sfuggito riguardava il calore, e gli scienziati non lo presero mai in seria considerazione fino a quando la macchina a vapore impose all'attenzione il fatto che il calore poteva essere convertito in lavoro meccanico, allo stesso modo che l'energia cinetica. E fu proprio attraverso una più profonda conoscenza del calore che la fisica poté arrivare a studiare i fenomeni reali (e la vita) e non quelli puramente fittizi di un mondo ideale, che esistesse soltanto nella mente del fisico.

Capitolo 4

Il calore e la sua misura

Ai primi scienziati sfuggì esattamente che cosa fosse il calore, eccetto il fatto che era qualcosa a cui il corpo umano era sensibile; ma questo non impedì loro di studiarlo come fenomeno e anche con notevole successo.

Per prima cosa essi impararono a misurarne l'intensità, e cioè la « temperatura ». Le nostre percezioni sensoriali ci danno un'idea grossolana della intensità del calore, piuttosto che della sua quantità totale. Noi possiamo dire se un corpo è caldo o freddo, ma non quanto calore contiene. Per esempio una vasca da bagno piena di acqua fredda contiene molto più calore di una goccia di acqua bollente, e tuttavia l'acqua della vasca ci dà sensazione di freddo, mentre la goccia scotta. In quest'ultima è maggiore l'intensità di calore, ovvero essa possiede una maggiore quantità di calore a parità di volume.

Questo non è soltanto importante per i nostri sensi ma ha molto significato nell'universo intero, poiché il calore passa dai corpi più caldi a quelli più freddi (cioè da temperature più alte, a temperature più basse), e non necessariamente da un oggetto che contenga più calore ad uno che ne contenga meno. Per esempio se la goccia d'acqua calda si mescola all'acqua fredda della vasca, essa cede calore (raffreddandosi quasi istantaneamente) all'acqua della vasca (che riscalda, se pure di pochissimo).

Se non siete certi di aver ben capito questo punto, considerate l'analogia col flusso dell'acqua. Un ruscello di montagna possiede molto meno acqua che l'oceano, ma si trova ad altezza maggiore: è ad un livello più alto di energia potenziale in confronto all'oceano. L'acqua non scorre dall'oceano, che pur ne contiene tanta, al piccolo ruscello, ma al contrario dal ruscello si riversa nell'oceano.

Esiste un proverbio tratto da questa esperienza comune: « l'acqua scorre

sempre a valle », che è un modo popolare di dire che il moto spontaneo delle cose è sempre nella direzione in cui l'energia potenziale diminuisce. La temperatura rispetto al calore è come l'energia potenziale rispetto alla massa. Il calore che fluisce dalle alte temperature alle basse è come l'acqua che scorre verso valle. (In effetti, personalmente preferirei che si sostituisse la parola temperatura con « potenziale termico ». Ci sarebbe anche un precedente, quello della forza che conduce una corrente elettrica, a cui è stata data la denominazione di « potenziale elettrico »: una corrente elettrica fluisce sempre da un punto a potenziale maggiore ad uno a potenziale minore).

Ora, noi possiamo determinare l'energia potenziale misurando l'altezza sul livello del mare, ma in qual modo possiamo misurare la temperatura? Galileo per primo vide quale principio si dovesse applicare.

Quasi tutte le sostanze aumentano di volume col crescere della temperatura, e si contraggono raffreddandosi. Nel 1592 Galileo ideò un « termometro ad aria » in cui l'aria cambiava volume con la temperatura, modificando di conseguenza il livello di acqua contenuta in un tubo. Purtroppo i risultati erano poco regolari poiché il livello dell'acqua era influenzato anche dalla pressione atmosferica.

A questo seguirono allora termometri sigillati, in cui un liquido riempiva un bulbo e in parte anche un tubo molto sottile, capillare, e vuoto. Una piccola variazione di volume vi produceva un notevole cambiamento di livello del liquido, che poteva indicare così la variazione di temperatura.

Nel 1715 il fisico tedesco Gabriel Daniel Fahrenheit, usò per la prima volta il mercurio in un termometro accuratamente graduato e non molto diverso da quelli che noi oggi usiamo. Negli Stati Uniti, Gran Bretagna, Canada, Sud Africa, Australia e Nuova Zelanda viene ancora usata la « scala Fahrenheit ». In essa la temperatura del ghiaccio fondente è posta a 32 gradi (32°F) e quella dell'acqua bollente a 212°F. Il simbolo F indica esplicitamente l'uso di questa scala.

In altri paesi, e fra tutti gli scienziati, si usa una scala decimale, ideata nel 1742 dall'astronomo svedese Anders Celsius, nella quale la temperatura del ghiaccio fondente è posta a zero gradi (0°C) e quella dell'acqua bollente a 100°C. Questa è chiamata « scala centigrada » (cento gradi) oppure « scala Celsius » ed è indicata col simbolo C.
In questo libro ci riferiremo sempre alla scala Celsius.

L'uso del termometro permise di scoprire molte cose non solo sulla temperatura, ma anche sulla quantità di calore presente nelle sostanze. Supponiamo che un litro di alcool sia scaldato a 60°C e sia poi rapidamente mescolato con un litro d'acqua a 20°C. Il calore passerà natural-

mente dall'alcool caldo all'acqua fredda. Questo ci è rivelato dai nostri sensi poiché la temperatura della miscela è facilmente apprezzabile come intermedia fra le due, e sembrerebbe logico, tanto che, senza un termometro, non sembrerebbe che ci fosse ragione di investigare di più il fenomeno.

Quando, tuttavia, impariamo a misurare la temperatura, ci aspettiamo qualcosa di meglio che il semplice « intermedio » per descrivere lo stato finale della miscela. Noi ci aspetteremmo che una miscela di due parti eguali a 60°C e a 20° avesse una temperatura di 40°C, ma non è così. La temperatura finale è solo di circa 36°C.

Perché questo? Evidentemente la quantità di calore contenuta nell'alcool ad un certa temperatura non è la stessa dell'acqua alla stessa temperatura. In altre parole la quantità di calore che basta ad innalzare la temperatura dell'alcool di dieci gradi, è minore di quella necessaria ad innalzare di dieci gradi la temperatura dell'acqua.

Inversamente, il calore liberato dall'alcool quando si raffredda di dieci gradi è minore di quello liberato dall'acqua quando si raffredda di dieci gradi. (È come se l'acqua e l'alcool rappresentassero due cilindri, rispettivamente largo e stretto. Occorrerebbe più liquido per riempire il primo che non il secondo fino alla stessa altezza. Il primo conterrebbe una maggiore quantità di liquido, pure se allo stesso livello del secondo. Allo stesso modo l'acqua e l'alcool potrebbero essere riscaldati alla stessa temperatura, ma l'acqua conterrebbe una maggior quantità di calore).

Ora la temperatura della miscela acqua-alcool non è più così sorprendente. Quando l'alcool si raffredda di 24°C (da 60° a 36°), il calore liberato è quello sufficiente a riscaldare un'eguale quantità d'acqua di soli 16°C (da 20° a 36°) e quindi la temperatura finale è di 36°C.

Il chimico scozzese Joseph Black fu il primo a studiare questo fenomeno. Nel 1760 egli aveva già compiuto misure del calore necessario per aumentare la temperatura di una prefissata massa di varie sostanze, su un determinato intervallo di temperatura. Egli definì questo calore come « calore specifico ». Il calore specifico dell'acqua è definito arbitrariamente eguale a 1,00. Sono necessari due terzi di questa quantità per elevare di altrettanto la temperatura dell'alcool. Il calore specifico dell'alcool è quindi circa 0,65; quello dell'acetone, è circa 0,50 e così via.

È risultato che il calore specifico dell'acqua è fra i più alti. Per molti metalli è piuttosto basso: 0,22 per l'alluminio, 0,093 per il rame, 0,031 per il piombo. È comunemente noto quanto poco tempo impieghi una pentola di metallo vuota per diventare pericolosamente calda su un fornello a gas, e quanto tempo impieghi, invece, a riscaldarsi anche poco, quando è piena d'acqua.

(A rigore, nel dare il calore specifico di una sostanza bisogna riferirsi alla temperatura a cui è stato determinato, poiché esso varia con la temperatura. In generale una sostanza già calda ha un calore specifico più alto di quando è fredda). La quantità di calore necessaria a portare un grammo d'acqua dalla temperatura di 14,5°C a 15,5°C è chiamata « caloria ». Riferendosi ad un kg di acqua, fra le stesse temperature si definisce la « chilocaloria » che, ovviamente, equivale a mille « calorie ».

Spesso nasce confusione perché si parla di calorie intendendo le chilocalorie; per esempio i dietisti hanno tale consuetudine. A volte si usa distinguere le chilocalorie scrivendo Calorie, con la maiuscola.

Gli ingegneri americani e inglesi usano un'unità simile alla caloria, ma basata sulla scala Fahrenheit. Il calore necessario a portare una libbra di acqua (circa 450 grammi) da 63°F a 64°F è detta « British thermal unit » (B.T.U.) ovvero unità termica inglese. Una B.T.U. vale circa 252 calorie.

Torniamo a Joseph Black. Egli fece un altro importante progresso nello studio del calore. Osservò che il calore fornito al ghiaccio lo faceva fondere ma non innalzava la temperatura della miscela acqua-ghiaccio, finché tutto il ghiaccio non fosse sciolto. Il calore assorbito per fondere una certa quantità di ghiaccio, se fornito alla stessa quantità di acqua alla temperatura del ghiaccio fondente, la porterebbe quasi all'ebollizione.

Per fondere un grammo di ghiaccio, infatti, occorrono circa 80 calorie. Black lo definì « calore latente » perché era come invisibile, nascosto, dal momento che non si rivelava con un aumento di temperatura. Allo stesso modo con l'aggettivo « potenziale » di « energia potenziale », ci si riferisce a qualcosa che c'è senza che appaia. Nella fisica moderna si preferisce chiamarlo « calore di fusione ».

Un'altra forma di calore latente è quella in gioco nella ebollizione. Somministrando calore ad un liquido che bolle non c'è aumento di temperatura finché tutto il liquido non è bollito. Qui è necessario ancora più calore che nella fusione di un solido. Occorrono 540 calorie per vaporizzare un grammo d'acqua a 100°C, ottenendo un grammo di vapore ancora a 100°C. Questo è chiamato « calore di vaporizzazione ». Black osservò anche che nel processo inverso, quando l'acqua veniva ricongelata, o il vapore ricondensato in acqua, il calore latente che era stato assorbito veniva di nuovo liberato. Il calore era entrato nella sostanza quando l'acqua era bollita e ne usciva quando il vapore condensava, era entrato quando il ghiaccio stava fondendo, e ne usciva quando l'acqua ghiacciava. Era come la trasformazione di energia cinetica a potenziale e viceversa, e questi processi indicavano il calore come un fenomeno di conservazione, o almeno come qualcosa che avesse a che fare con fenomeni di conservazione.

Se il cambiamento di temperatura viene misurato da un cambiamento di volume in un liquido, esso deve essere uniforme, altrimenti non sarebbe giustificato dividere la scala di temperatura in gradi eguali. La uniformità del cambiamento di volume non può essere senz'altro presa per buona. L'acqua non si espande uniformemente all'aumentare della temperatura, per esempio. In effetti, fra 0°C e 4°C, il suo volume si contrae al crescere della temperatura. Il mercurio, comunque, ha mostrato di espandersi uniformemente e questa è una delle ragioni per cui viene usato nei termometri.

Naturalmente tali ricerche furono dapprima limitate a quelle sostanze che venivano usate nei termometri. Il mancato tentativo di Galilei, di usare termometri a gas, sembrò essere dimenticato e per circa due secoli si fece poco per studiare il comportamento dei gas in relazione con la temperatura.

Nel 1660 il fisico inglese Robert Boyle per primo mostrò che la pressione e il volume per una data quantità di gas erano inversamente proporzionali (« Legge di Boyle »). Se la pressione di un gas viene raddoppiata, il suo volume è dimezzato; se la pressione viene triplicata, il suo volume si riduce ad un terzo, e così via. Questo è uno dei princìpi fondamentali della chimica moderna, e tuttavia Boyle non mise mai in evidenza che questa legge valeva solo mantenendo costante la temperatura. Ma solo in apparenza nella sua relazione non compaiono la temperatura e i suoi effetti sul volume dei gas.

Intorno al 1680 un fisico francese, Edme Mariotte, riscoperse indipendentemente la legge di Boyle e, incidentalmente, aggiunse che anche la temperatura influiva sul volume dei gas. (La legge di Boyle è anche chiamata legge di Mariotte).

Un altro passo avanti fu compiuto nel 1699 dal fisico francese Guillaume Amontons, il quale fece notare come differenti masse d'aria, per l'effetto dello stesso aumento di temperatura, variavano il loro volume in proporzione.

Il fenomeno, però, non fu sottoposto a rigorosa misurazione fino al 1787, quando il fisico francese Jacques Alexandre César Charles finalmente dimostrò che i gas si espandevano e si contraevano di volume in modo uniforme al variare della temperatura (« legge di Charles », che veniva enunciata due secoli dopo che Galileo l'aveva tacitamente assunta, costruendo il suo termometro a gas).

Charles mostrò che un gas (nel diciottesimo secolo per la prima volta era stata stabilita l'esistenza di altri gas diversi dall'aria) si espandeva di una quantità pari a 1/273 volte il proprio volume a 0°C, per l'aumento di ogni grado centigrado di temperatura e, inversamente, si contraeva di 1/273 del proprio volume a 0°C per ogni diminuzione di 1°C.

Questo significa che se partiamo da 273 litri di un gas a 0°C e aumentiamo la temperatura, il suo volume diventa 274 litri a 1°C, 275 litri a 2°C e così via, mentre diminuendo la temperatura, diventa 272 litri a — 1°C, 271 litri a — 2°C, ecc. È ben chiaro che, se la legge di Charles è esattamente valida, a — 273°C il volume del gas deve contrarsi fino a diventare nullo, mentre a temperature inferiori dovrebbe avere volumi negativi, il che è assurdo.

I fisici non erano troppo imbarazzati da questo paradosso, poiché esso sorgeva dall'aver assunto valida la legge di Charles fino a basse temperature, mentre vi erano indicazioni che così non fosse. Al tempo di Charles, e per circa un secolo ancora, non era possibile raggiungere temperature veramente basse per indagare sugli effetti della contrazione dei gas. Nel 1900, tuttavia, fu chiaro che prima di arrivare a — 273°C tutti i gas sarebbero condensati in liquidi, e la legge di Charles non si applicava ai liquidi. Questo risolveva il paradosso.

Non di meno poteva sembrare che — 273°C fosse una specie di temperatura critica e alcuni ricercatori cominciarono a pensare ad essa come allo « zero assoluto » di temperatura, una specie di limite del freddo. In effetti risultò conveniente considerare — 273°C (il valore più recente è — 273,16°C) quella temperatura alla quale il sistema non contiene più calore. Se la poniamo eguale a zero e usiamo la graduazione Celsius, il punto di congelamento dell'acqua diventa 273 gradi, quello di ebollizione 373 gradi e così via. Questa è la « scala assoluta di temperatura » (*figura 3*).

Nel 1848 il fisico britannico William Thomson (che più tardi fu nominato Pari ed è meglio conosciuto come Lord Kelvin) fondò questo sistema su una solida base teorica. Per questa ragione la scala assoluta è spesso chiamata « Scala Kelvin »; il punto di congelamento dell'acqua si può scrivere 273°K (o anche, meno comunemente 273°A, ove A sta per Assoluti).

Nella scala Fahrenheit, lo zero assoluto è pari a — 460°F (— 459,69°F, per essere più esatti) e si potrebbe partire dallo zero assoluto misurando in gradi Fahrenheit. Il primo ad usare questa scala fu l'ingegnere scozzese William John Macquorn Rankine, da cui ha preso il nome di « scala Rankine ». In essa, il punto di congelamento dell'acqua è a 492°Rank, e il punto di ebollizione a 672°Rank.

(L'abbreviazione non è R poiché esiste una scala Réaumur di temperatura, elaborata dal fisico francese René Antoine Ferchault de Réaumur nel diciottesimo secolo, per la quale si usa il simbolo R. Nella scala Réaumur, il punto di congelamento dell'acqua è a 0°R e quello di ebollizione a 80°R. Questa scala non è mai stata di uso corrente, e ora ha solo interesse storico).

Fig. 3. Scale di temperatura.

A mano a mano che la temperatura e il calore diventavano facilmente misurabili, gli scienziati vi acquistavano maggiore confidenza e cominciavano ad avere una concezione nuova e più generale dell'energia. Verso il diciannovesimo secolo già non si concepiva più l'energia esclusivamente associata al moto. Nel diciassettesimo e diciottesimo secolo si erano fatti grandi progressi concentrando l'attenzione sulla energia meccanica, ma ora occorreva qualcosa di nuovo.

La macchina a vapore era la prova che il calore poteva compiere lavoro, allo stesso modo di un veloce proiettile, e quindi era una forma di energia, come già vagamente si sapeva nel Medioevo, e come dimostravano gli esperimenti con l'elettricità nel diciottesimo secolo.

Il termine stesso di « energia » fu introdotto nel linguaggio scientifico nel 1807, dal fisico inglese Thomas Young le cui più importanti ricerche riguardarono la luce, un'altra forma di energia. In pochi decenni questo termine acquistò il significato esteso che ha tutt'ora, per definire qualsiasi cosa capace di produrre lavoro.

Molti ricercatori cominciarono ad accorgersi che la conservazione dell'energia meccanica non era rigorosamente valida semplicemente perché non

si prendevano in considerazione le altre forme di energia, specialmente il calore. In particolare era ormai abbastanza chiaro che le perdite per attrito, da sottrarre all'energia meccanica, si convertivano in produzione di calore. Ma potevano le perdite di energia meccanica essere esattamente bilanciate dal calore prodotto?

Il principale ricercatore in questo campo fu il fisico inglese, James Prescott Joule, il quale si propose di misurare quanto calore veniva prodotto da una determinata quantità di lavoro. Se l'energia si conservava veramente, prendendo in considerazione tutte le sue varie forme, allora una data quantità di lavoro doveva sempre sviluppare la stessa quantità di calore, senza distinzione per la forma di energia usata per produrre il lavoro stesso.

Joule iniziò i suoi esperimenti nel 1840 e li continuò per una trentina d'anni. Egli produceva calore facendo percorrere un filo da una corrente elettrica, forzando l'acqua entro sottili tubi di vetro, comprimendo ed espandendo i gas, agitando acqua, olio, mercurio, con ruote a palette, producendo attriti sul ferro, facendo passare corrente elettrica attraverso una soluzione, facendo ruotare una spira metallica fra i poli di un magnete.

Per ogni caso egli calcolava il lavoro che era stato fatto, e la quantità di lavoro, prodotto da qualsiasi sorgente di energia, sviluppava la stessa quantità di calore. In questo modo determinò quello che viene chiamato « l'equivalente meccanico del calore »: 41 800 000 erg di lavoro equivalgono ad 1 caloria.

In onore di Joule fu definito il « joule », equivalente a 10 000 000 di erg, e quindi si può dire che 4,18 joule equivalgono ad 1 caloria.

Negli anni quaranta era già chiaro a Joule che l'energia si conservava esattamente pur di tener conto di tutte le sue possibili forme; almeno non gli si era presentato nessun caso in cui ciò non accadesse. Alla stessa conclusione erano arrivati, nello stesso decennio, due fisici germanici Julius Robert von Mayer ed Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz.

Oggi è consuetudine attribuire ad Helmholtz il merito di avere per primo enunciato il « principio di conservazione dell'energia » nella sua forma definitiva, in un libro pubblicato nel 1847. Secondo questa formulazione l'energia può essere convertita da una forma all'altra, ma non può mai essere creata né distrutta. In altre parole si può dire che ne esiste oggi nell'universo la stessa quantità di sempre, né più, né meno.

Mayer nei suoi scritti lasciò occasionali osservazioni che indicavano come avesse assunto per valido questo principio fin dal 1842. Egli anzi procedette ancor più avanti di Helmholtz, in un modo che è di particolare interesse per l'argomento di questo libro.

Mayer era convinto che tutte le forme di energia sulla Terra avessero origine dalla radiazione luminosa e termica del sole. Inoltre pensava che l'energia posseduta dagli esseri viventi, e dall'uomo in particolare, avesse nel sole la sua origine prima. Tutto ciò implicava che la conservazione dell'energia fosse valida per il mondo vivente allo stesso modo che per il mondo inanimato.

Nel proporre queste concezioni Mayer compiva un passo di capitale importanza. L'umanità è sempre stata conscia dell'abisso che separa la vita dalla « non vita »; io stesso, infatti, ho cominciato questo libro parlando dello stesso problema. Le leggi che gli studiosi avevano elaborato per descrivere il comportamento dell'universo erano state applicate, fino al diciannovesimo secolo, o al mondo vivente, o a quello non vivente, ma non mai ad ambedue contemporaneamente. I pianeti si muovevano in un certo ordine su immutabili traiettorie, mentre le creature viventi si muovevano a loro volontà. Una pietra cadeva, e il fumo saliva, ma un uomo poteva cadere o salire, a scelta. D'altra parte un uomo, o un topo, potevano provare sentimenti come la paura o l'ira, mentre un mattone non poteva.

Ora, per la prima volta, si affacciava l'idea che una legge di natura, quella di conservazione dell'energia, potesse essere applicata ugualmente ad esseri viventi e non viventi. Questo era un passo fondamentale verso la comprensione del fenomeno della vita, forse il primo che dello studio della materia vivente facesse qualcosa di più di una semplice descrizione.

Questo non vi deve sembrare in contraddizione con gli scopi che ci siamo prefissi all'inizio del libro. Nel primo capitolo vi avevo annunciato che, considerando il lavoro e l'energia, saremmo giunti ad una distinzione, migliore di quella che si poteva fare intuitivamente, fra la vita e la « non vita »; qui, tuttavia, sembra che ci stiamo muovendo in una direzione in cui, invece di trovare aiuto, troviamo confuse insieme quelle cose che vorremmo distinguere.

Ma non scoraggiatevi! Gli studi del diciannovesimo secolo dicono sull'energia qualcosa di più della sola conservazione, come potremo vedere alla fine.

Capitolo 5

Il flusso di calore

L'accettare il fatto che l'energia si conservasse comportava, in qualche modo, un cambiamento nelle prospettive umane dell'universo; un cambiamento che ancor oggi non è completamente acquisito nel pensiero umano. In ogni tempo certa gente ha creduto che la fede muovesse anche le montagne, che la bacchetta di una fata o la lampada di Aladino potessero far sorgere un castello in un batter d'occhio, che gli stivali delle sette leghe potessero portare a spasso qualcuno attraverso sterminati spazi... Queste fantasie possono essere spazzate via con una domanda: « Da dove viene l'energia necessaria? ».

Se noi vogliamo spezzare questi dolci sogni, insistendo a voler ridurre tutto ad un bilancio di entrata e uscita di energie, dobbiamo, però, essere sicuri di averne il diritto. In altre parole, quale certezza abbiamo che la conservazione dell'energia sia un principio valido? Si può provare la sua verità?

Ebbene, questo principio non può essere provato, almeno non rigorosamente. Nessuno è riuscito a suggerire una ragione per cui l'energia non possa essere creata né distrutta. Noi possiamo soltanto dire che le più accurate osservazioni e i più ingegnosi esperimenti, dai giorni di Joule ad oggi, non sono riusciti a trovare un solo caso in cui chiaramente fosse stata distrutta o creata energia.

Fino a quando questo è vero, e finché l'ipotesi che il principio sia corretto si dimostra, senza limiti, utile in innumerevoli modi, gli scienziati non l'abbandonano. Essi non possono darne una prova, ma sono certi della sua validità, nei limiti in cui possono esserlo di qualsiasi cosa *.

* L'Autore, in realtà, usa il termine « legge »: si ritiene più opportuno il termine « principio », poiché, e lo spiega l'Autore stesso, è assunto attraverso evidenze sperimentali, ma non è rigorosamente provato, come si intende che sia una legge fisica. Questa terminologia è adottata anche nel seguito (*N.d.T.*).

Solo una volta, in effetti, il principio di conservazione parve essere scosso fino alle radici: fu nel 1896 quando si scoprì il fenomeno della radioattività. Ci si accorse che alcuni elementi, come l'uranio, producevano continuamente energia, apparentemente senza alcuna sorgente. Il problema si aggravò nel 1898 con la scoperta di nuovi elementi come il polonio e il radio, che emettevano energia in una misura che era milioni di volte maggiore che per l'uranio, e ancora senza nessuna sorgente apparente.

Nel 1905, tuttavia, un fisico di origine tedesca, Albert Einstein, pubblicò una sua nuova e fondamentale concezione dell'universo (chiamata comunemente « teoria della relatività ») che aggiustava le cose chiamando in causa la massa.

Anche la massa rappresenta un fenomeno di conservazione. Questo fatto fu scoperto solo nel tardo Settecento e fu accolto con sorpresa. Ad una osservazione superficiale sembrerebbe che la massa di una candela scompaia e resti distrutta quando essa brucia; oppure che nuova massa venga creata quando un pezzo di ferro arrugginisce e aumenta di peso. Queste apparenze, però, hanno origine dall'aver trascurato la trasformazione dei solidi e dei liquidi in gas, o l'assorbimento di gas dall'atmosfera, come nel caso del ferro arrugginito.

Intorno al 1770 il chimico francese Antoine Laurent Lavoisier cominciò ad applicare metodi di misura quantitativa alle reazioni chimiche, in maniera sistematica, e ottenne risultati tali da convincere anche gli altri chimici dell'importanza della misura quantitativa. (Lavoisier, come conseguenza, si meritò il titolo un po' melodrammatico di « Padre della chimica »). Alimentando processi di combustione o di arrugginimento entro recipienti chiusi, che pesava accuratamente prima e dopo, Lavoisier poté dimostrare che, tenendo conto anche dei gas prodotti o consumati, la massa totale non cambiava apprezzabilmente nel corso di reazioni chimiche.

Con ciò si introduceva il « principio di conservazione della massa », il quale stabiliva che la massa poteva assumere diverse forme, ma non poteva essere né creata né distrutta. In altre parole, la quantità totale di materia nell'universo era la stessa quale era stata e quale sarebbe rimasta in futuro sempre.

I princìpi di conservazione dell'energia e della massa sono molto simili in apparenza, e per tutta la seconda metà del diciannovesimo secolo furono considerati due tipi gemelli di generalizzazione: separati e distinti ma molto simili.

Nel 1905, però, partendo da pochi fondamentali princìpi, Einstein riuscì a dimostrare che la massa doveva considerarsi una forma di energia; una piccola massa equivaleva, secondo la sua teoria, ad una grande

quantità di energia. Ciò è espresso nella sua famosa equazione: $e = mc^2$, ove e rappresenta l'energia, m la massa, e c la velocità della luce. Per mezzo di questa relazione è facile calcolare che la massa di 1 g deve equivalere a circa 21 500 000 000 000 joule di energia.

L'energia liberata nei fenomeni radioattivi non era più un mistero, allora: essa veniva prodotta a spese di una massa che però era tanto piccola da non poter essere misurata con gli strumenti disponibili a quei tempi. (Da allora sono stati perfezionati strumenti adatti a compiere queste misure e le previsioni della teoria di Einstein si sono dimostrate vere).

La massiccia produzione di energia nelle bombe nucleari e nei reattori è ottenuta anch'essa a spese di una massa. Ancor più importante è la spiegazione, che ora si può dare, del fatto che il Sole abbia emesso tanta energia senza sosta attraverso i millenni. Helmholtz si occupò di questo e avanzò l'ipotesi che il Sole si contraesse lentamente, convertendo così energia potenziale in luce e calore. In sé l'ipotesi poteva essere ammissibile, ma non venne accettata dagli astronomi, perché comportava certe inammissibili conseguenze nella storia passata del sistema solare.

Quando però fu nota la possibilità che l'idrogeno del Sole si convertisse in elio, a spese di una piccola perdita di massa, e con un elevato flusso di energia, si poté spiegare la radiazione solare (e quella stellare in genere) nell'ambito del principio di conservazione dell'energia.

Ormai correntemente col termine « energia » intenderemo anche la massa, ma per chiarezza parleremo spesso anche di « conservazione della massa-energia ».

La radioattività, infine, che pareva infrangere il principio di conservazione dell'energia, finì col confermarlo definitivamente in modo spettacolare.

In effetti questo principio era stato intuitivamente adottato nella pratica, molto prima che i fisici si sentissero in grado di ammetterlo sulla base dell'evidenza sperimentale. Già nel 1775 l'Accademia delle Scienze di Parigi si rifiutava di prendere in considerazione qualunque sistema con cui ci si proponesse di produrre più energia di quanta se ne consumasse. Un tale meccanismo, se esistesse, potrebbe produrre lavoro mantenendosi indefinitamente in moto, sfruttando la stessa energia che esso creerebbe e sarebbe, quindi, una macchina a « moto perpetuo ».

Gli Uffici Brevetti oggigiorno non prendono in considerazione alcun progetto di moto perpetuo se l'inventore non produce anche un modello funzionante; il che non è ancora stato fatto con successo.

In base al principio di conservazione dell'energia, però, si potrebbe pensare che, se è impossibile ottenere da un congegno più energia di

quanta ne contiene, sarebbe possibile ricavarne almeno *tanta* quanto è l'equivalente di quella che contiene. Se non si può ricavarne un guadagno, per così dire, si dovrebbe almeno chiudere il bilancio alla pari.

Questa possibilità fu un naturale stimolo alle ricerche sulla macchina a vapore, agli inizi del diciannovesimo secolo. (In genere il pubblico non apprezza in tutto il loro valore i risultati teorici su cui poggiano le invenzioni. Lo stesso Watt, nel perfezionare la macchina a vapore, fu guidato dalle ricerche di Black sul calore latente, di cui abbiamo parlato nel capitolo precedente. Eppure, quanta gente che conosce la invenzione di Watt è consapevole che fu resa possibile dalla teoria di Black?). Anche le migliori macchine di Watt, pur essendo utili e richieste, non possedevano una efficienza superiore al cinque per cento. Il lavoro utile che se ne ricavava, cioè, non era più del cinque per cento dell'energia in calore fornita alla macchina. Sembrava che vi fossero ampie possibilità di migliorare questo limite senza violare il principio di conservazione. Anche tenendo conto di inevitabili perdite per attriti, per conduzione termica e così via, non pareva che vi fossero ragioni che impedissero di portare l'efficienza a valori prossimi al cento per cento.

Così, almeno, parve fino a quando un fisico francese, Nicolas Léonard Sadi Carnot, cominciò i suoi studi sul trasporto di calore e le sue correlazioni con il lavoro, fondando così la scienza della « termodinamica ». (Dai termini greci « calore » e « forza »).

Questa scienza acquistò sempre maggiore importanza nel corso del diciannovesimo secolo, tanto che, allorquando fu chiaramente stabilito il principio di conservazione dell'energia, essa gli diede il nome, equivalente, di « primo principio della termodinamica », per il suo fondamentale interesse in tutti i fenomeni che implicavano trasformazioni fra energia e lavoro. A volte viene citato semplicemente come « primo principio ».

Carnot, il fondatore di questa scienza, ebbe poco tempo per svilupparla, poiché morì a trentasei anni durante l'epidemia di colera a Parigi. Ma nondimeno ebbe tempo abbastanza per pubblicare, nel 1824 (a ventotto anni), un piccolo libro intitolato « Riflessioni sulla potenza motrice del calore », nel quale descriveva le sue ricerche e i ragionamenti attraverso i quali era giunto a stabilire fino a che limite il calore poteva essere trasformato in lavoro.

Egli dimostrò che solo una determinata frazione dell'energia termica, *e non di più*, poteva essere trasformata in lavoro, anche in condizioni ideali, cioè anche eliminando l'attrito e le perdite di energia verso l'esterno del sistema. Questa frazione dipendeva dalla differenza fra la temperatura del vapore e quella dell'acqua di condensazione (usando la scala di temperatura assoluta derivata dalla legge di Charles). Se chiamiamo T_2 la prima temperatura, e T_1 la seconda, allora la frazione

di energia termica che, nelle migliori condizioni, può essere trasformata è pari a:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2}.$$

La frazione di calore convertito, ovvero l'efficienza, è la stessa indipendentemente dalla sostanza che viene riscaldata e raffreddata. Potrebbe essere acqua, mercurio, o qualsiasi altra cosa: importano solo le temperature in gioco. Per questa ragione l'equazione di Carnot si applica egualmente bene a qualunque macchina termica e non solo alla macchina a vapore.

Come esempio, supponiamo che il vapore usato in una macchina di Watt sia a 100°C, cioè a 373°K, mentre l'acqua di condensazione sia a 5°C, cioè a 278°K. L'equazione di Carnot ci fornisce:

$$\frac{373 - 278}{373} = 0{,}255.$$

Solo circa un quarto del calore fornito può essere convertito in lavoro, e non una briciola di più; non importa quanto perfetto e ideale sia il funzionamento della macchina. Per aumentare l'efficienza si dovrebbe lavorare con vapore surriscaldato per avere una T_2 maggiore, oppure usare un liquido con un più alto punto di ebollizione, da una parte, e con un più basso punto di condensazione dall'altra, come per esempio il mercurio. Ambedue questi accorgimenti sono stati usati, ma anche le moderne macchine a vapore non raggiungono un'efficienza maggiore di 0,25.

L'equazione di Carnot non solo mostrò per quale via si poteva incrementare l'efficienza delle macchine termiche, ma fornì anche una generalizzazione della massima importanza.

Se l'equazione di Carnot è corretta, essa implica, allora, che non si può ottenere lavoro da alcuna macchina in cui le sorgenti calda e fredda siano alla stessa temperatura. In tale caso T_2 sarebbe uguale a T_1 e l'equazione di Carnot darebbe:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{0}{T_2} = 0.$$

Per dare un esempio, consideriamo il fatto che l'acqua dell'oceano contiene energia, anche quella fredda dell'oceano glaciale. Se l'acqua dell'oceano congela, per ogni grammo essa libera 80 calorie (come dimostrò Black quando misurò il calore latente). Perché, allora, un piroscafo non potrebbe estrarre questo calore dall'acqua e con esso azionare i propri motori? Un poco dell'acqua dell'oceano intorno allo scafo verrebbe raf-

freddata, o anche ghiacciata, ma il volume delle acque oceaniche e il calore necessario ad azionare tutti i piroscafi del mondo (e anche tutte le macchine del mondo) sarebbe, al confronto, insignificante; e ad ogni modo potrebbe essere sempre ripristinata dal riscaldamento della radiazione solare.

Questa possibilità non comporterebbe nessuna violazione al primo principio della termodinamica, poiché non sarebbe previsto di generare energia dal nulla. Soltanto, l'energia in una forma (il calore contenuto negli oceani) sarebbe convertita in un'altra forma (l'energia cinetica dei propulsori), e questo sarebbe permesso dal principio di conservazione.

Ma, nondimeno, nessuno schema di questo tipo ha mai funzionato: non è stato mai possibile concepire un sistema che utilizzasse il calore contenuto in una sostanza tutta alla stessa temperatura. In altre parole è esperienza comune che l'equazione di Carnot è verificata in tutte le condizioni finora provate. Per poter convertire calore in lavoro deve esistere, in qualche parte del sistema, una differenza di temperatura.

Lord Kelvin enunciò questo fatto nel seguente modo: una trasformazione il cui *solo* risultato finale sia la conversione in lavoro del calore estratto da una sorgente, che sia in ogni sua parte alla stessa temperatura, è impossibile.

Questo è uno dei modi di enunciare il cosiddetto « secondo principio della termodinamica », ovvero, qualche volta, il « secondo principio ». Il secondo principio non appare affatto così inoppugnabile come il primo.

Noi potremo, se pure a malincuore, accettare il fatto che l'energia non può essere creata dal nulla (primo principio); ma se essa c'è, perché non poterla sfruttare tutta? (Secondo principio). Se non si può averne un profitto gratuito, perché almeno non poter pareggiare il bilancio? Ebbene, poiché siamo abituati a immaginare meglio l'energia nella forma di moto, che è quella in cui ogni giorno ci imbattiamo, forse possiamo chiarire il secondo principio ragionevolmente, pensando alla caduta dei gravi.

Un corpo che cade può compiere lavoro nell'attimo in cui tocca il suolo: uccidere un uomo, schiacciare una noce, o solo fare un buco nel terreno.

Una volta però che si trovi al suolo non potrà più compiere alcun lavoro, finché resta lì. Il lavoro che ha fatto è stato possibile poiché esso si muoveva da un punto ad alta energia potenziale (per esempio la vetta di una scarpata alta 1 km) ad uno di bassa energia potenziale (ai piedi del precipizio).

Il corpo fermo sulla superficie della Terra, però, possiede ancora energia. Se vicino si scava un pozzo profondo 1 km, e vi si lascia cadere il corpo, esso può compiere ancora lavoro, e tanto quanto poteva com-

pierne cadendo dalla scarpata. Questo perché è stata creata una nuova differenza di potenziale.

Lo stesso è col calore: non può essere sfruttato dall'oceano se non si ha un'altra sorgente o più calda o più fredda dell'acqua dell'oceano. In poche parole, così come non è un sasso in sé che compie lavoro, ma un sasso quando cade, allo stesso modo, non il calore, ma il flusso di calore, può fornire lavoro.

Oltre a ciò, come tutti sanno, un corpo cade solo in un verso, dall'alto al basso. Se potesse cadere anche nel senso opposto, potrebbe fornire lavoro in continuazione, cadendo prima dalla vetta del precipizio verso la valle e poi dalla valle alla vetta e così via. È invece un fatto che i corpi cadano solo nel senso in cui diminuisce l'energia potenziale.

La situazione è analoga per tutte le altre forme di energia e, in particolare, per il calore. Il fisico tedesco Rudolf Julius Emanuel Clausius nel 1850 enunciò questo fatto in forma esplicita, asserendo che in ogni processo spontaneo (cioè che si compie da sé, senza intervento dall'esterno) il calore passa sempre dal corpo più caldo a quello più freddo e mai viceversa.

Effettivamente tutti noi ne siamo consapevoli, e prendiamo per certo che una pentola d'acqua sul fornello a gas finisce col bollire, e che l'acqua calda scioglie il ghiaccio. Troviamo quindi naturale pensare che il calore passi da un corpo più caldo a uno più freddo, e non il contrario.

La stessa assunzione è fatta implicitamente anche nella equazione di Carnot poiché, se il calore non passasse *soltanto* dal più caldo al più freddo, allora esso potrebbe passare da una parte all'altra di una riserva d'acqua a temperatura uniforme e produrre quindi lavoro. L'enunciato di Clausius, dunque, è un altro modo per formulare il principio di Carnot-Kelvin circa l'impossibilità di trarre lavoro da un sistema a temperatura uniforme, ed è, in definitiva, un altro modo di enunciare il secondo principio della termodinamica.

Clausius non soltanto stabilì questo principio del flusso di calore (che tutti conoscono e non richiede uno scienziato per essere proclamato) ma ne vide la validità su un piano molto generale, in tutti i processi in cui entri in gioco l'energia, in tutte le circostanze, e ovunque nell'universo. In questo senso egli viene considerato lo « scopritore » del secondo principio.

Tutto ciò porta ad un altro punto interessante. Qualsiasi macchina termica richiede un certo tempo per convertire il calore in lavoro; nessuna può ragionevolmente produrre il proprio lavoro istantaneamente. Durante il tempo di lavoro c'è calore che fluisce dalla riserva calda all'ambiente esterno (che generalmente è più freddo) e mai al contrario. An-

cora, c'è calore che fluisce dall'ambiente alla riserva fredda (che generalmente è più fredda dell'ambiente) e mai al contrario. La riserva calda, allora, diventa sempre più fredda e quella fredda diventa sempre più calda. La differenza fra le temperature diminuisce sempre col tempo e non viene convertita in lavoro tanta energia quanta si poteva aver calcolato con le temperature iniziali *.

È possibile immaginare una macchina in cui sia la sorgente calda che quella fredda siano a temperature superiori a quella dell'ambiente, ma allora la sorgente calda perderebbe calore più rapidamente di quella fredda. Se invece ambedue fossero a temperature inferiori a quella dell'ambiente, la sorgente calda assorbirebbe calore più lentamente di quella fredda. In ambedue i casi la differenza di temperatura diminuirebbe. In realtà, in qualunque sistema concepito per tradurre in lavoro qualsiasi forma di energia, c'è una diminuzione nella differenza di energia, col tempo; o anche, parte del lavoro, potenzialmente ottenibile dalla differenza di energia, non può essere invece ricavato per la necessità di vincere attriti o qualche altra sorta di resistenza al naturale flusso di energia.

Clausius, nel 1865, definì una grandezza che teneva conto di questa energia irrimediabilmente perduta, insieme con la temperatura assoluta, e la chiamò « entropia » del sistema.

Ora, è possibile immaginare perfette macchine termiche, così bene schermate che non entri calore dall'esterno né se ne perda verso l'esterno, e in cui non venga perduto nulla per attrito. In tali condizioni può essere ricavato tutto il lavoro disponibile dalla differenza di temperature, senza « sprechi » di energia. Ma in ogni processo reale l'attrito è presente e c'è scambio di calore con l'esterno. In generale c'è uno « spreco » di energia che aumenta nel tempo (*figura 4*).

Con le parole di Clausius possiamo dire concisamente: in ogni processo spontaneo l'entropia aumenta (nei casi reali) o al più rimane costante (nei casi ideali).

Dimenticando il mondo ideale, possiamo prender per certo che nel mondo reale intorno a noi l'entropia aumenta costantemente.
E poiché questa è una conseguenza inevitabile del fatto che il calore

* In pratica la riserva calda e quella fredda vengono mantenute alla temperatura iniziale, riscaldando il vapore, per esempio col fuoco, e raffreddando il condensatore per esempio con acqua fredda. Tuttavia parte del calore del fuoco non si può convertire in lavoro perché deve servire a mantenere la temperatura del vapore e parte del raffreddamento serve solo a mantenere la temperatura del condensatore. Così vedete che ancora non riuscite a ricavare tutto il lavoro che sembrerebbe disponibile considerando le temperature soltanto, secondo l'equazione di Carnot.

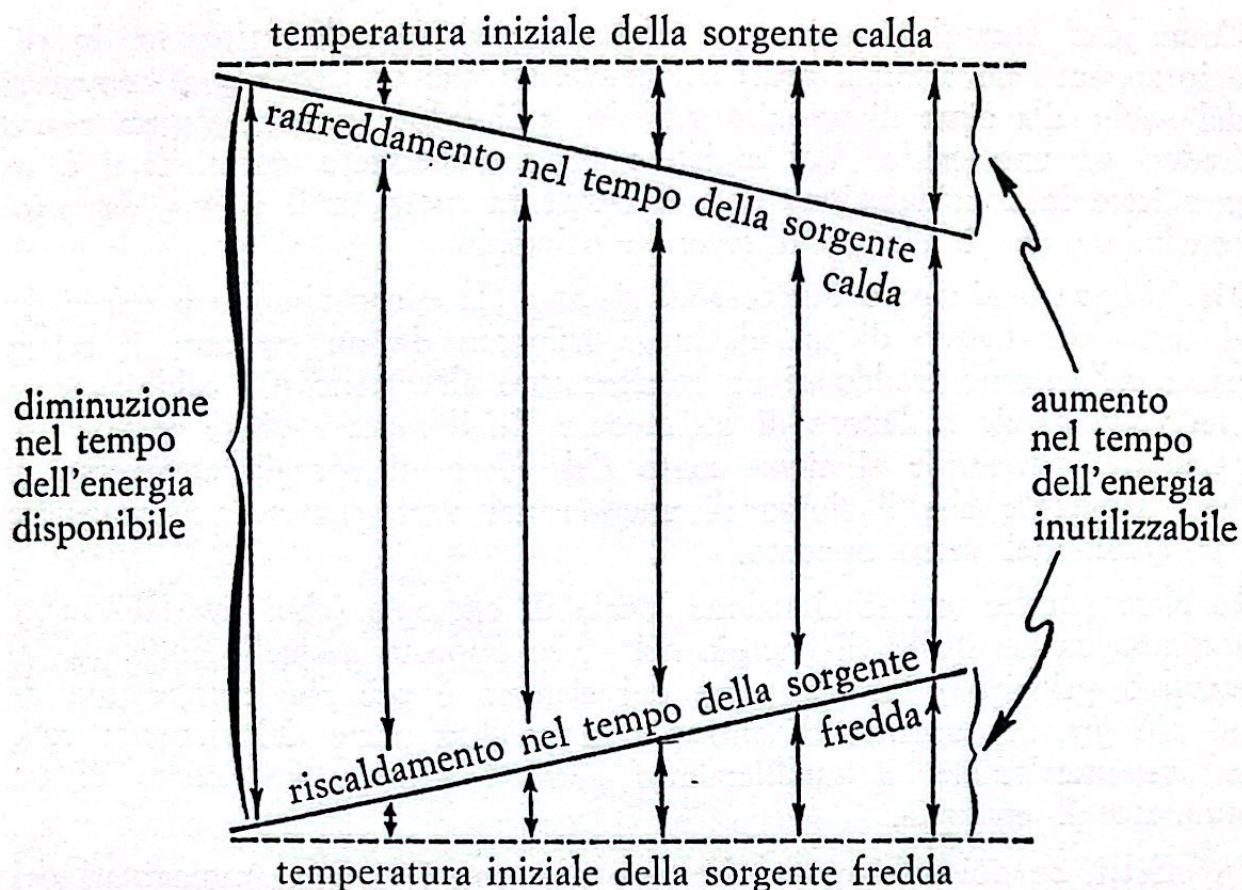



Fig. 4. Relazioni fra temperatura, energia ed entropia.

fluisce in un unico senso, è anche un altro modo di enunciare il secondo principio della termodinamica.

Certamente, applicando i princìpi della termodinamica dobbiamo sempre tener presente che sono validi in sistemi chiusi, cioè in porzioni dell'universo che vengono immaginate chiuse ad ogni influenza da e su altre porzioni. Se trattiamo con sistemi aperti allora può facilmente sembrare che i princìpi della termodinamica vengano violati.

Per esempio supponete di osservare una pentola d'acqua e di scoprire che il suo contenuto di energia cresce continuamente, finché l'acqua bolle e continua a bollire finché non se ne è andata tutta. Se voi considerate la pentola soltanto, vi risulta che sia apparsa energia da qualche parte, in violazione al primo principio. Ma non accettereste neppure per un momento questa spiegazione, e anche senza guardare siete certi che sotto la pentola c'era una piastra calda o un fornello a gas. Considerando anche questo come parte integrante del sistema cade ogni questione sull'energia sbucata chissà da dove e sulla violazione al primo principio.

Come altri esempi di apparente violazione al secondo principio, in cui è interessato un sistema aperto, considerate che un corpo può muoversi dal suolo alla cima di un alto edificio, e il calore passare da un punto freddo ad uno caldo. Voi assistete continuamente a questi fatti e se prendeste in considerazione solo il corpo in moto, o il calore, dovreste concludere che è violato il secondo principio.

Ma bisogna aggiungere qualcosa al sistema. Il corpo si muove dal suolo al tetto per mezzo di un elevatore azionato da un motore; il calore passa dall'interno freddo di un refrigeratore all'esterno più caldo, ancora una volta grazie al lavoro di un motore. Se il motore viene considerato parte del sistema e si tiene conto del flusso di energia attraverso di esso, troverete che il flusso di energia nel verso naturale è maggiore che quello nel verso opposto.

In altre parole, una diminuzione locale di entropia (che invariabilmente accompagna un flusso di energia nel verso opposto a quello indicato dal secondo principio) in una parte del sistema è più che compensata da un più grande aumento di entropia in un'altra parte del sistema; così, sul sistema totale, il cambiamento *netto* è sempre nel verso di un aumento di entropia.

In effetti, se noi abbiamo a che fare non con i sistemi immaginari dei fisici teorici, ma con la realtà stessa, diventa difficile pensare ad un sistema veramente chiuso. L'ambiente esterno ha sempre qualche influenza e quindi dobbiamo includerlo.
Così il corpo umano, se isolato come sistema chiuso, morirebbe nel giro di pochi minuti (poiché anche l'aria dovrebbe essere esclusa come parte dell'ambiente esterno). Si potrebbe considerare come verso naturale di evoluzione, che comporta un aumento di entropia, quello dalla vita alla morte. Il fatto che noi non moriamo, ma continuiamo a vivere, qualche volta anche più di cento anni, è dovuto al motivo che il nostro corpo non costituisce da solo un sistema chiuso, ma è parte di un più ampio sistema che include anche l'aria che respiriamo e il cibo di cui ci nutriamo. La interdipendenza fra tutte le forme di vita e tutto l'ambiente inanimato del pianeta su cui viviamo rendono ragionevole pensare che nessun sistema che non includa il nostro intero pianeta possa considerarsi un sistema chiuso nella realtà.

Ma neppure tutta la Terra è abbastanza, poiché se la considerassimo davvero un sistema chiuso, la vita su di essa verrebbe meno: la superficie terrestre, infatti, si raffredderebbe, gli oceani gelerebbero, e così via. Questo sarebbe ancora il naturale verso di evoluzione, e comporterebbe un aumento di entropia. Il fatto che ciò non avvenga è il risultato dell'essere la Terra stessa una parte di un più vasto sistema che include il Sole, il calore del quale riscalda la Terra.

Ma anche il sistema solare è un sistema non chiuso: in realtà esso è influenzato dalla gravità del resto della galassia e in altri vari e complessi modi. Ogni parte dell'universo ha qualche effetto su ogni altra parte ed è logico pensare che non vi sia nessun sistema veramente chiuso, se non l'universo stesso nella sua totalità. È solo sull'intero universo che l'entropia deve aumentare costantemente. In una sua qualsiasi parte è pensabile che l'entropia possa localmente e temporaneamente decrescere, a spese di un più rapido aumento nel resto dell'universo.

Chiaramente, se la quantità di energia nell'universo è finita (cioè non infinita) e se l'entropia continua ad aumentare, questa deve alfine raggiungere un massimo, quando non vi saranno più differenze di temperatura. Tutta l'energia sarà divenuta inutilizzabile; non si potrà più verificare alcun processo spontaneo, né alcun cambiamento netto (cioè non controbilanciato da uno uguale e contrario). Questa è l'immagine della « morte termica dell'universo », che divenne molto popolare alla fine del diciannovesimo secolo.

Ora possiamo tornare sui nostri passi e vedere se non è possibile porre in termini termodinamici la nostra originaria distinzione fra vita e non vita. Nel primo capitolo ho detto che la vita « compie uno sforzo » e la non vita no.

Voi potete ora rendervi conto che il « compiere uno sforzo » è invariabilmente associato con una locale diminuzione di entropia. Se sostenete un sasso a mezz'aria non vi costa sforzo muoverlo verso il basso: se lo lasciate esso cade da sé. Richiede uno sforzo, invece, sollevarlo in alto.

Una pietra, dunque, lasciata a sé si muoverebbe solo verso il basso, nella direzione della mancanza di sforzo. Essa non può « compiere uno sforzo » per sollevarsi. In termini termodinamici si dirà che la pietra lasciata a sé subirà un aumento di entropia ma non una diminuzione.

Un organismo vivente può, invece, « compiere lo sforzo » di diminuire l'entropia di almeno una parte del sistema in cui esso opera (in effetti a spese di un maggior aumento di entropia nel resto del sistema).

Anche il più semplice organismo mobile può creare una locale diminuzione di entropia, saltando, volando, arrampicandosi, camminando, immergendosi o nuotando verso la superficie. Anche gli organismi sessili, come un'ostrica o una quercia, possono far diminuire localmente l'entropia in vari modi, che non siano movimenti del corpo.

Possiamo allora dire che la differenza fra vita e non vita è che la prima può apportare una diminuzione locale di entropia e la seconda non può? Senza dubbio siamo sulla buona strada, ma sfortunatamente questa distinzione così formulata è ancora insufficiente. Il calore del Sole produce

una locale diminuzione di entropia quando fa evaporare l'acqua dell'oceano: in effetti esso solleva grandi quantità di vapore a notevoli altezze nell'atmosfera. Ci sono forze, all'interno della Terra, che sollevano montagne di roccia per migliaia di metri, ancora producendo grandi diminuzioni di entropia. Eppure né il Sole né la Terra sono vivi secondo qualsiasi definizione che l'uomo moderno può adottare per la vita.

Dobbiamo lavorare di più a questa distinzione, e perciò procederemo ancora.

Capitolo 6

Il moto delle particelle

Fino al tempo di Joule, Kelvin, Mayer, Helmholtz e Clausius e dell'enunciazione dei due grandi princìpi della termodinamica, non si capiva ancora correttamente cosa fosse il calore; o almeno non c'era un'interpretazione che fosse accettata dagli scienziati che si occupavano del calore.

Questo non significa che i princìpi della termodinamica siano privi di validità, poiché essi sono basati sull'osservazione e non dipendono da ipotesi sulla natura del calore. Questo, comunque, significa che era difficile applicare le conoscenze termodinamiche a congegni diversi dalle macchine termiche, a congegni in cui non ci fosse un flusso di calore. Per esempio, il corpo umano (che è il nostro principale argomento in questo libro) senza dubbio compie lavoro, eppure esso si trova alla stessa temperatura (37°C) in ogni sua parte. Non è questa una violazione al secondo principio? Possiamo essere certi che no, ma per sapere *perché* non lo è, dobbiamo considerare le nuove concezioni sul calore e sulla materia stessa, che furono avanzate per la prima volta intorno al 1800, benché esse non fossero completamente accettate dal mondo scientifico fino al 1860.

Per cominciare, Galileo e Newton, così come altri, avevano sospettato che il calore rappresentasse il moto di piccole parti in cui la materia fosse suddivisa. È forse naturale che essi pensassero così, poiché le loro grandi ricerche erano state rivolte alla energia del moto, e considerando il calore come una forma di moto essi non facevano altro che includerlo nelle loro grandi generalizzazioni.

Attraverso il diciottesimo secolo, però, divenne sempre più comune pensare al calore come ad un fluido imponderabile. Questo punto di vista era stato avanzato per primo dal medico olandese Hermann Boerhaave intorno al 1700. Dopo tutto, non c'era ragione di pensare che il calore

comportasse moto o vibrazioni, o che i corpi caldi vibrassero e si muovessero più rapidamente di quelli freddi, poiché tali moti e vibrazioni non erano visibili. Dire che piccole parti di materia, troppo piccole per essere visibili, vibrassero troppo lentamente o troppo rapidamente per essere osservate, suonava un po' mistico ed era sgradevole per gli studiosi della « Età della Ragione ».

Di certo, nel 1738 un professore di matematica a San Pietroburgo in Russia, Daniel Bernoulli aveva dimostrato che *se* i gas consistevano di piccole particelle, il loro moto avrebbe reso conto della pressione esercitata dal gas. Inoltre, se la velocità del loro moto cresceva con la temperatura, i cambiamenti di volume e di pressione al variare della temperatura, così prevedibili, erano in perfetto accordo con gli esperimenti. Tuttavia a quel tempo questi argomenti passarono per gratuite speculazioni. Pareva molto meglio, al più, volgersi alla teoria del fluido imponderabile, poiché erano noti tanti altri esempi di tali fluidi (o meglio si credevano noti).

C'era la luce, per esempio, o l'elettricità, e il magnetismo. C'era anche qualcosa chiamata « flogisto », che si pensava fluisse da una sostanza nell'aria ogni volta che tale sostanza bruciava o arrugginiva. Perché il calore non poteva essere un altro di questi fluidi? Così veniva accettato per tale e il flusso di calore era chiamato « calorico ».

Almeno uno degli imponderabili vide la propria fine nel diciottesimo secolo, quando intorno al 1770 Lavoisier demolì l'ipotesi del flogisto e diede quella che ancor oggi consideriamo la vera spiegazione della combustione e dell'arrugginimento: non si trattava di una perdita di flogisto, ma di combinazione con l'ossigeno dell'aria. Lo stesso Lavoisier, tuttavia, accettò l'ipotesi del fluido calorico conferendole prestigio essendo il più famoso chimico del tempo. Ciò contribuì a mantenerla in vita per più di mezzo secolo, contro tutte le evidenze contrarie che si venivano accumulando.

I primi esperimenti in notevole contrasto all'ipotesi del « fluido imponderabile » incoraggiata da Lavoisier, e che appoggiarono la teoria del calore come forma di moto, furono condotti da un espatriato americano, Benjamin Thompson, che apparteneva al partito Tory e aveva abbandonato l'America durante la guerra di Rivoluzione. Nel 1791 gli venne conferito infine un titolo dall'Elettore di Baviera e, fatto piuttosto singolare, fu sposato per qualche tempo nientemeno che con la vedova di Lavoisier: è passato alla storia come il conte di Rumford.

Nel 1798 il conte di Rumford sorvegliava la *tornitura* di un cannone per l'Elettore. Quando l'utensile mordeva il metallo per dar forma alla cavità interna del cannone, si sviluppava una grande quantità di calore.

Per limitare il surriscaldamento, il foro veniva mantenuto pieno d'acqua che era sostituita quando bolliva.

Secondo la teoria era chiaro che l'attrito produceva il calore il quale prima si trovava all'interno del metallo e ne veniva liberato quando la punta dello strumento vi affondava. Rumford, però, notò due particolari. Primo, pareva che vi fosse una riserva illimitata di fluido calorico nel metallo, poiché per quanto continuasse a tornire, per tanto si sviluppava calore. Secondo, quando la punta perdeva il filo tagliente così che non mordeva più il metallo, non cessava per questo di produrre calore e, anzi, ne produceva *di più*.

Gli parve che la sola interpretazione ragionevole fosse che l'azione stessa del tornire producesse calore, nel senso che il lavoro fatto era convertito in calore (calcolò anche un valore per l'equivalente meccanico del calore mezzo secolo prima di Joule, ma era troppo elevato). Egli concluse che il calore e lavoro erano in stretta relazione e, poiché il lavoro che egli stava osservando comportava movimento meccanico, immaginò che anche il calore fosse una forma di moto.

Un esperimento simile fu realizzato l'anno seguente, 1799, dal chimico inglese Humphry Davy, il quale *sfregò* fra loro due pezzi di ghiaccio attraverso un congegno meccanico, mantenendo il tutto ad una temperatura leggermente al di sotto del punto di congelamento dell'acqua.

A questa temperatura, secondo la teoria calorica, c'era semplicemente troppo poco fluido nel ghiaccio per poterlo sciogliere. Il solo fatto di *strofinare*, con un meccanismo che era anch'esso alla temperatura inferiore al punto di liquefazione, non avrebbe dovuto aumentare la quantità di calorico presente. E invece un poco di ghiaccio si sciolse sotto lo *strofinio*. Davy, come il conte di Rumford, concluse che l'energia del moto era convertita in calore e che questo era una forma di moto. A dispetto di ciò, la teoria calorica resistette per decenni.

La svolta si verificò grazie non allo studio del calore, ma allo studio della materia. I secoli diciassettesimo e diciottesimo avevano visto un costante accumularsi di conoscenze sul comportamento dei gas. Nel capitolo 4, per esempio, abbiamo citato la legge di Boyle e la legge di Charles. Queste e altre conoscenze richiedevano qualche interpretazione della struttura dei gas, del tipo di quello che Bernoulli aveva tentato di dare, senza successo.

Ora, nel 1803, un chimico inglese, John Dalton, andò oltre, suggerendo che non solo i gas, ma tutta la materia fosse composta di particelle troppo piccole per essere viste e in sé indivisibili e indistruttibili. Egli le chiamava « atomi », termine che risaliva all'antica filosofia greca, poiché già fra i filosofi Greci qualcuno [Democrito in particolare]

aveva avanzato la stessa ipotesi. I Greci, comunque, erano rimasti su un piano puramente speculativo, che non era stato accettato. Ora Dalton basava questa generalizzazione saldamente sulla osservazione sperimentale: una differenza essenziale quindi.

Anche così, la teoria atomica di Dalton non fece in alcun modo furore nel mondo della chimica, in gran parte perché l'idea di particelle tanto piccole da non potersi vedere rimaneva troppo difficile da accettare.

A poco a poco, comunque, ci si accorse che la teoria spiegava una quantità sempre maggiore di fenomeni. Spiegava più del solo comportamento dei gas (cosa che anche Bernoulli aveva fatto); essa spiegava molte cose riguardanti le reazioni chimiche dei solidi e dei liquidi così come dei gas. Queste reazioni cominciavano ad acquistare significato se erano viste come interazioni fra differenti tipi di atomi, che si associavano ancora in differenti combinazioni e così via.

Benché gli atomi in sé rimanessero troppo piccoli per essere visti, la crescente possibilità di comprensione del comportamento della materia, aperta dal modello atomico, si estese tanto da non poter più essere ignorata.

Il culmine si ebbe nel 1858, quando il chimico italiano Stanislao Cannizzaro pubblicò un saggio in cui descriveva in qual modo la teoria atomica poteva essere usata per spiegare i fenomeni chimici; e lo faceva in modo così chiaro che nessun chimico poté più fare a meno di capire.

Assistendo ad una conferenza di chimica a Karlsruhe in Germania, due anni più tardi, Cannizzaro sostenne il suo punto di vista con la forza dell'evidenza e della sua personalità. Da allora in poi la teoria atomica godette di una supremazia incontrastata. (E ancor oggi è così, benché il moderno modello dell'atomo sia tremendamente più complicato delle piccole sfere indivisibili e generiche immaginate da Dalton e da Cannizzaro).

Descrivendo tutta la materia, e i gas in particolare, come aggregati di singoli atomi, oppure, più spesso, di gruppi di atomi chiamati molecole, si tornava alle prime speculazioni di Bernoulli sul modo di spiegare il comportamento dei gas in base ai moti di particelle. Vennero condotti nuovi esperimenti, e i risultati erano interpretati alla luce di questa teoria.

Per esempio, intorno al 1840, mentre trasformava lavoro in calore in tutti i modi possibili, Joule studiava anche l'espansione di un gas in condizioni che *non* implicavano lavoro corrispondente. Il gas in espansione non sollevava un pistone né trasmetteva moto ad altri sistemi,

ma semplicemente si espandeva nel vuoto: in questo caso Joule non poté rilevare alcuna variazione della temperatura del gas, proprio come c'era da attendersi in un processo nel quale non si faceva lavoro.

Nel 1852, tuttavia, Joule, lavorando insieme con Thomson (il futuro lord Kelvin) stabilì che in queste circostanze si verificava una sia pur piccola diminuzione di temperatura. Questo è ancora chiamato « effetto Joule-Thomson » e dimostra che l'espansione del gas non è realmente un processo privo di lavoro. Le molecole esercitano una lieve attrazione le une sulle altre, e il moto di espansione contro questa attrazione (moto contro una forza resistente) è un lavoro. L'energia per compiere questo lavoro è tratta dal contenuto termico del gas, sicché la temperatura scende.

Questa forza attrattiva fra le molecole complica i calcoli volti a descrivere il comportamento dei gas, ma i chimici teorici hanno semplificato le cose, riferendosi ad un immaginario « gas perfetto », in cui l'attrazione intermolecolare è supposta nulla, come nullo è supposto anche il volume delle singole molecole.

Questo crea una situazione artificiosa, certamente, ma la semplicità che ne risulta permette ai teorici di sviluppare generalizzazioni abbastanza semplici. Queste, poi, si applicano con approssimazione ai casi reali, ed una volta sviluppate possono essere modificate per ottenere approssimazioni ancora più strette. Questo senz'altro è un procedimento più fruttuoso di quanto non sarebbe tentare dall'inizio una trattazione matematica del mondo reale in tutta la sua complessità.

Così, la legge di Boyle e quella di Charles si applicano rigorosamente solo a un gas perfetto, e possono essere combinate insieme per dare una semplice « equazione di stato », che descrive, cioè, lo stato del gas, in quanto è una relazione fra la temperatura, il volume e la pressione. Se sono date due di queste grandezze, dunque, è possibile calcolare la terza. Nel caso di un gas reale il risultato è solo approssimato (anche se spesso molto bene). È possibile, tuttavia, modificare l'equazione di stato per tener conto del volume delle molecole e della loro attrazione reciproca. Un fisico olandese, Johannes Diderik van der Waals, introdusse una modificazione di questo tipo, molto soddisfacente, nel 1873.

Tutto ciò, spero, spiega e giustifica il fatto che negli anni cinquanta diversi ricercatori (Clausius, per nominarne uno) elaborarono ed estesero il lavoro di Bernoulli assumendo che il gas fosse composto di particelle senza volume e senza interazioni, pur sapendo che la realtà era diversa. Il risultato fu una « teoria cinetica dei gas », la quale, cioè, trattava dei gas come insiemi di particelle in moto.

La teoria fu portata a un ottimo grado di perfezionamento dal matematico scozzese James Clerk Maxwell e dal fisico austriaco Ludwig Boltzmann

nel 1859 e negli anni seguenti. Il risultato del loro procedimento matematico (nel quale facevano l'ipotesi che le molecole del gas si muovessero rettilineamente in direzioni qualsiasi, e urtassero le une contro le altre, o contro le pareti del recipiente, in condizioni di perfetta elasticità, senza cioè perdere energia nella collisione) fu di trovare una relazione fra la velocità molecolare e la temperatura.

Immaginate che due molecole di un gas si urtino; esse rimbalzano, naturalmente, e con ciò cambiano le loro direzioni di moto e, molto probabilmente, le loro velocità. La quantità di moto totale, però, deve rimanere costante (vedi capitolo 3) e allora si possono porre certi limiti alla velocità che possiederanno dopo l'urto.

Ma anche così, le velocità possono essere redistribuite in una varietà di modi. Se una molecola, muovendosi velocemente, ne colpisce una che si muove lentamente, per esempio, può accadere che la seconda si arresti, mentre la prima riparte con velocità ancora maggiore della originaria, e con tutta la quantità di moto prima posseduta da ambedue insieme.

È anche possibile, e più probabile, che il risultato sia una velocità intermedia per tutte due: la molecola veloce rallentata e quella lenta accelerata. (La stessa cosa si può osservare fra le palle da biliardo; al tempo di Maxwell, infatti, le molecole e gli atomi venivano paragonati a piccolissime palle da biliardo. Ora, però, non più, perché si sa che la loro struttura è tanto complessa da non poterla paragonare con una certa approssimazione a nessuna delle cose che ci sono familiari. Non di meno, per gli scopi della teoria cinetica dei gas l'analogia con le palle da biliardo è ancora adeguata).

È impossibile dire come si distribuiranno le velocità fra due molecole quando si urtano, ma su uno smisurato numero di urti (che avvengono ogni secondo in un campione di gas grande abbastanza da essere visibile) è possibile usare metodi statistici per determinare la distribuzione media delle velocità. Così facendo si può dimostrare che le molecole di un gas hanno una « velocità più probabile » attorno alla quale si addensano i valori effettivi delle velocità. Ad ogni istante ci sono alcune molecole che si muovono con velocità un poco superiore alla velocità più probabile, e altre che si muovono con velocità un poco inferiore.

Altre ancora si muovono anche più lentamente o anche più velocemente. L'espressione matematica, chiamata « legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann » (*figura 5*), elaborata da questi due ricercatori permise di calcolare in un gas la percentuale di molecole che possiedono velocità comprese entro determinati limiti (purché siano note la temperatura del gas e la massa delle molecole). Se riportiamo su un grafico questa relazione fra velocità e percentuale di molecole che la posseggono, otteniamo

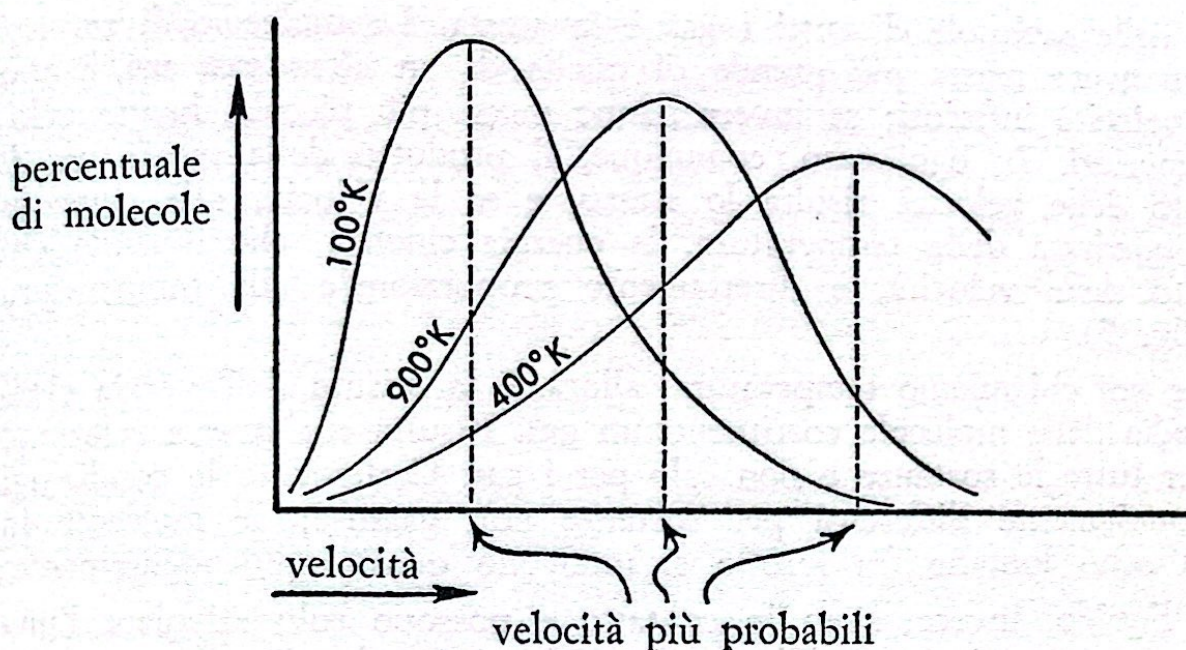



Fig. 5. Velocità molecolare e temperatura.

una curva che sale a forma di campana fino ad un picco centrato sulla velocità più probabile e poi scende di nuovo.

Ora è semplice stabilire la relazione fra la temperatura e i moti intermolecolari. In ogni gas, a qualsiasi temperatura, le molecole individualmente possono avere ad ogni istante una velocità compresa fra lo zero e valori molto alti. La velocità più probabile, tuttavia, risulta essere proporzionale alla radice quadrata della temperatura assoluta. Al crescere della temperatura la velocità più probabile delle molecole cresce. Se la temperatura assoluta diventa quattro volte maggiore, la velocità più probabile raddoppia.

Per ogni particolare gas, dunque, la temperatura è legata alla velocità più probabile delle molecole. Se però vogliamo generalizzare per tutti i gas, dobbiamo tener conto della massa delle molecole. Ad ogni temperatura, secondo la legge di Maxwell-Boltzmann, la velocità più probabile è inversamente proporzionale alla radice quadrata della massa e, quindi, maggiore è la massa delle molecole, minore è la loro velocità. La molecola di ossigeno ha una massa pari a circa sedici volte quella dell'idrogeno, e perciò le molecole dell'idrogeno si muovono quattro volte (la radice quadrata di sedici) più velocemente di quelle dell'ossigeno alla stessa temperatura.

Ma l'energia cinetica, come ho spiegato nel capitolo 3, è eguale a metà della massa moltiplicata per il quadrato della velocità e da quanto abbiamo ora detto deriva che ad ogni data temperatura l'energia cinetica

media delle molecole di tutti i gas è la stessa. Le molecole di un gas possono avere massa più grande di quella di un altro gas, ma hanno anche velocità inferiori; se invece hanno massa più piccola, hanno velocità superiori. In ogni caso, comunque, il prodotto della massa per il quadrato delle velocità risulta lo stesso, e se la velocità sale come la radice quadrata della temperatura, la energia cinetica, che dipende dal quadrato della velocità, è direttamente proporzionale alla temperatura (vedi fig. 5).

Ciò che noi chiamiamo temperatura, allora, è la misura dell'energia cinetica media delle molecole costituenti un gas. Risulta che questa relazione vale per tutte le sostanze e non solo per i gas. Certamente le condizioni sono ampiamente differenti per sostanze non gassose: le molecole in un gas sono lontane fra loro e si muovono quasi indipendentemente.

In un liquido, invece, sono in contatto e possono solo scivolare l'una sull'altra, mentre in un solido sono praticamente fisse e neppure scorrono. Tuttavia le molecole nei liquidi scorrono con maggiore energia quando la temperatura cresce, e le molecole nei solidi vibrano con maggiore energia intorno alle loro posizioni fisse.

Tutte allo stesso modo perdono energia quando la temperatura scende, e allo zero assoluto questa energia è ridotta al minimo. (Questo minimo è comunemente considerato zero, ma la teoria moderna indica che anche allo zero assoluto c'è una piccolissima parte di energia che rimane e non può essere tolta. Questo fatto è la ragione principale dell'anormale comportamento dell'elio liquido a temperature vicine allo zero assoluto). Ora supponiamo che un campione di gas caldo venga posto a contatto con uno di gas freddo. L'energia cinetica delle molecole del gas caldo è in media più alta che nel gas freddo. In una collisione fra molecole dell'uno e dell'altro gas, è più probabile che l'energia della molecola « calda » sia più grande di quella della molecola « fredda », anche se nel gas caldo ci sono alcune molecole che si muovono più lentamente di alcune molecole nel gas freddo. (Per chiarire con un esempio: considerate che il tenore di vita medio negli Stati Uniti è maggiore che in Egitto, sicché un americano scelto a caso molto probabilmente è in condizioni migliori di un egiziano scelto a caso, anche se ci sono alcuni egiziani senz'altro più ricchi di alcuni americani.).

Come risultato della collisione, allora, la molecola « calda » può acquistare ancor più energia a spese della molecola « fredda » e risultare così « più calda » di prima (« calda » e « fredda » qui sono solo termini comodi di distinzione, poiché questi concetti non si applicano in realtà alle molecole individuali, ma solo a sistemi contenenti grandi numeri di molecole). Ad ogni modo però, la cosa più probabile è, come ho detto precedentemente, che la molecola « calda » perda energia, e quella « fred-

da » ne acquisti, così che ambedue finiranno col trovarsi ad un livello intermedio di energia e quindi di temperatura.

Se allora si considera un grande numero di collisioni, solo pochissime avranno luogo in modo che la differenza di energia aumenti, mentre nella grande maggioranza saranno tali che la differenza di energia diminuisca.

Per quanto poco probabile possa essere che la molecola « calda » guadagni energia a spese di una « fredda » in una collisione, è ancora molto, ma molto meno probabile che un grande numero di molecole « calde » facciano ciò tutte contemporaneamente, a spese di un grande numero di molecole « fredde ».

Di conseguenza, semplicemente attraverso disordinate collisioni, l'energia cinetica media delle molecole, e quindi la temperatura, di un gas (o di un qualsiasi oggetto) caldo diminuirà a contatto con un gas (o qualsiasi oggetto) freddo, mentre la temperatura di quest'ultimo crescerà. Passerà calore dall'oggetto caldo a quello freddo finché l'energia media di tutte le molecole in gioco non avrà assunto un valore intermedio.

E tutto ciò, come differisce dalla vecchia teoria del fluido imponderabile? Ebbene, secondo quella teoria il calore fluiva dalle temperature più alte a quelle più basse, obbedendo ad un secondo principio della termodinamica che non permetteva alcuna eccezione né modificazione. Secondo la teoria cinetica, invece, il flusso di calore è il risultato statistico di collisioni disordinate e potrebbe, in linea di principio, essere invertito, così che la seconda legge della termodinamica non è più considerata assoluta.

È possibile, dopo tutto, che tante molecole « calde » si trovino ad acquistare energia da molecole fredde, da determinare un flusso di calore dal corpo freddo a quello caldo. Così, in teoria, un recipiente d'acqua sul fuoco potrebbe raffreddarsi, mentre il fuoco potrebbe diventare più caldo.

Certamente la probabilità che questo accada, come si ricava dalle equazioni di Maxwell, è così inconcepibilmente piccola che, se anche tutto l'universo fosse fatto di pentole d'acqua sul fuoco, la probabilità che una sola di esse potesse raffreddarsi durante tutta l'esistenza dell'universo sarebbe ancora così piccola che non potremmo ragionevolmente sperare di assistere ad un tale fenomeno. La differenza fra un flusso invariabile di calore e uno che può deviare impercettibilmente dalla invariabilità è molto importante filosoficamente, ma sembra così poco significativo in pratica, che Maxwell pensò necessario darne una rappresentazione più vivida. Egli immaginò un piccolo essere che comandava un rubinetto posto fra due contenitori di gas, inizialmente alla stessa temperatura. Quando una molecola veloce del contenitore destro si avvicinava al rubinetto, egli la lasciava passare nel contenitore sinistro, senza lasciar passare nessuna delle molecole più lente. D'altra parte, quando una molecola poco veloce si avvicinava dal contenitore sinistro la lasciava passare in quello

destro, respingendo invece le molecole veloci. In questo modo il contenitore sinistro avrebbe accumulato molecole veloci e quindi sarebbe diventato sempre più caldo; mentre il contenitore destro, accumulando molecole lente, sarebbe diventato sempre più freddo. Il calore sarebbe passato continuamente dal corpo più freddo a quello più caldo: una situazione, questa, inconcepibile nella vecchia teoria, ma perfettamente pensabile nella nuova. Il « diavoletto di Maxwell », come è stato chiamato l'immaginario operatore, è noto fin da allora come l'ideale invertitore del verso dell'entropia.

Eppure, come sapete, non è necessario cercare diavoletti solo nella fantasia, poiché qualcosa come il diavoletto di Maxwell esiste nella realtà. Dopo tutto la statistica opera una media pressocché invariabile sul comportamento delle molecole, solo perché in circostanze ordinarie il loro numero è molto grande. Ma col diminuire del numero delle molecole in un sistema, cresce la probabilità di una deviazione apprezzabile dalla media statistica. Per numeri molto piccoli, in verità, l'uniformità scompare senz'altro.

Un esempio di ciò fu scoperto in una osservazione fatta già nel 1827 dal botanico scozzese Robert Brown, il quale notò che i grani di polline sospesi nell'acqua avevano un moto stranamente ondeggiante, ora in una direzione ora in un'altra, apparentemente a caso. Da principio egli pensò che questo potesse essere il risultato della vitalità latente nel polline ma si poté ben presto osservare che qualsiasi piccolo oggetto (una particella di colorante, per esempio) subiva lo stesso moto disordinato. Questo è stato chiamato fin d'allora « moto Browniano » in onore del suo scopritore.

Intorno al 1890 Boltzmann dimostrò come esso potesse essere spiegato dalla teoria cinetica. Egli precisò che un oggetto sospeso nell'acqua era bombardato da ogni parte dalle molecole d'acqua che lo circondavano. Statisticamente il numero di molecole che lo colpivano era lo stesso in qualsiasi direzione e quindi, come effetto risultante, l'oggetto sarebbe rimasto in quiete.

Ovviamente il numero degli urti non sarebbe stato esattamente uguale in tutte le direzioni, ma in circostanze ordinarie la disparità sarebbe stata così piccola da non essere percettibile. Se infatti un quintilione di molecole urtava in una direzione e un quintilione e dodici in un'altra direzione, lo sbilanciamento era trascurabile. Ma diminuendo sempre più le dimensioni dell'oggetto, diminuiva anche il numero totale di molecole che lo colpivano in un secondo e perciò una piccola disparità diventava più avvertibile. Quando l'oggetto era piccolo abbastanza da ricevere l'urto, per esempio, di sole cento molecole in una direzione e di centododici in un'altra, allora quei dodici urti non compensati, che su un quintilione non significavano nulla, acquistavano un grande peso. Boltzmann mostrò che

se l'oggetto era piccolo abbastanza, il moto disordinato delle molecole, con un lieve sbilanciamento ora in una direzione ora in un'altra, poteva spiegare il moto Browniano.

Qui noi abbiamo una specie di diavoletto di Maxwell il quale muove una particella che, secondo la vecchia teoria avrebbe dovuto restare ferma. Naturalmente i movimenti sono completamente sconnessi e alla lunga, e considerati su molte particelle, non portano ad alcun netto spostamento; così, quello con cui abbiamo a che fare, è un diavoletto ubriaco. (E, infatti, un tale moto, in cui nessun passo ha una necessaria relazione con quello precedente è a volte chiamato « cammino dell'ubriaco »).

Nel 1905 Albert Einstein elaborò una completa trattazione matematica del moto Browniano, e con delicati esperimenti condotti negli anni venti e trenta si misurarono effettivamente le velocità delle molecole nei gas che mostrarono essere distribuite secondo le predizioni della teoria cinetica.

È anche possibile rappresentare l'entropia in termini di teoria cinetica. Per fare ciò, consideriamo che cosa si intenda con le parole « ordine » e « disordine ».

Intuitivamente consideriamo « in ordine » qualcosa che sia sistematicamente disposta secondo un principio logico. Qualcosa che sia « in disordine » è disposta confusamente, senza alcuna sistematicità individuabile nella disposizione.

Si può definire la cosa in un altro modo, dicendo che un sistema è « in ordine » quando ogni parte è distinguibile da qualsiasi altra, mentre è « in disordine » quando nessuna parte può essere distinta da qualsiasi altra. Più chiara è la distinzione fra parte e parte, « più ordinato » è il sistema; più incerta è la distinzione, « più disordinato » è il sistema.

Un esempio comunemente usato è quello del mazzo di carte disposte per colore e in ordine di valore. Questo è un ordine perfetto, poiché potete distinguere ogni più piccola parte del mazzo da una qualsiasi altra. Sapete che la prima carta è l'asso di picche, la seconda è il due di picche, e così via, con i cuori, i fiori, e i quadri. Data una carta, voi conoscete la sua posizione nel mazzo; data una posizione, voi sapete quale carta la occupa.

Se però il mazzo di carte è ordinato per colori, ma senza alcun particolare ordine all'interno di ogni colore, allora ne uscite meno facilmente. Se vi viene mostrata una figura di picche, sapete di essere in qualche posizione nel primo quarto del mazzo, ma non potete dire quale. Voi potete quindi distinguere ancora una parte del mazzo da un'altra, ma solo entro limiti relativamente ampi. Il mazzo presenta ancora qualche ordine ma è meno ordinato del mazzo originalmente disposto.

Ancora, se il mazzo viene completamente rimescolato, voi non potete, vedendo una carta, dire in quale posizione essa si trova; né, data una

posizione nel mazzo, potete dire qualcosa circa la carta che la occupa. Ora vi trovate di fronte alla completa indeterminazione, ovvero al « completo disordine ».

Consideriamo ora una situazione in cui l'entropia cresce, e prendiamo il caso del flusso di calore da un corpo caldo ad uno freddo. (Questo è senz'altro il caso classico di aumento di entropia). Il corpo caldo si raffredda al passaggio del calore nel corpo freddo, che si riscalda finché ambedue raggiungono una temperatura intermedia.

Mentre questo avviene, però, non solo aumenta l'entropia, ma anche il disordine. All'inizio è facile distinguere i due corpi, anche se sono identici per altri aspetti, semplicemente per la differenza di temperatura. Ma col diminuire di questa differenza di temperatura la distinzione diventa sempre più labile, finché, raggiunto l'equilibrio, non c'è più distinzione di temperatura: il disordine è cresciuto di pari passo con l'entropia.

Un altro esempio: se un campione di idrogeno e uno di ossigeno, alla stessa temperatura e pressione, vengono messi insieme, diffondono l'uno nell'altro finché l'intero volume sarà occupato da una miscela omogenea dei due. Poiché questo processo avviene spontaneamente, esso deve comportare un aumento di entropia. Dal momento che il miscelamento distrugge anche la facile distinzione iniziale fra i due componenti, esso porta pure ad un aumento di disordine.

In effetti è possibile correlare ogni volta un aumento di entropia con un aumento nel disordine. Questo è vero quando il calore passa da un corpo caldo ad uno freddo, o quando due gas si mescolano. Nessuno si aspetta che il calore spontaneamente vada dal freddo al caldo, né che una miscela di gas, lasciata a sé si separi nei suoi componenti.

Lo stesso è vero anche nel familiare esempio del mazzo di carte. Un mazzo perfettamente ordinato non perde il proprio ordine, se lasciato a sé, semplicemente poiché non subisce alcun mutamento. Supponete tuttavia di sottoporlo a condizioni in cui si debba verificare qualche mutamento determinato semplicemente dal caso. In altre parole, supponete di lasciare cadere il mazzo di carte dall'alto: esso si disunisce e ogni carta cade individualmente. Se ora queste carte vengono raccolte a caso, vi aspettate di ottenere un mazzo in completo disordine anche se all'inizio della caduta era perfettamente ordinato. In questo processo spontaneo l'entropia e il disordine insieme sono cresciuti.

L'atto di rimescolare le carte prima del gioco è un altro esempio di processo spontaneo (nel senso che rimuovere le carte più o meno a caso) il quale aumenta l'entropia e il disordine. In effetti un onesto gioco a carte dipende dal fatto che un rimescolamento senza trucco produce disordine.

Per ricostituire un mazzo dal disordine all'ordine voi dovete applicarvi

a questo compito carta per carta. (Dovete « fare uno sforzo », per usare la terminologia del primo capitolo, che è naturale, poiché volete diminuire l'entropia). Nessuno si aspetterebbe, lanciando il mazzo in aria o rimescolandolo a lungo, di trovarlo infine improvvisamente in completo ordine. Certamente è possibile che con un colpo di fortuna del tutto eccezionale il rimescolamento porti ad un ordine parziale, o anche perfetto, e infatti a qualcuno è accaduto di avere una mano di bridge di tredici picche. Ciò è possibile allo stesso modo in cui era possibile che la pentola d'acqua sul fuoco si raffreddasse. La sola ragione per cui qualcuno si è effettivamente ritrovato, una volta in vita sua, con una mano di tredici picche, è che si tratta di sole cinquantadue carte. Se ci fossero tante carte in un mazzo, quante molecole in una pentola d'acqua, la probabilità che, scegliendone a caso la quarta parte del numero totale, fossero tutte dello stesso colore, sarebbe circa la stessa che quella di vedere la pentola d'acqua raffreddarsi.

Di tutte le forme di energia, quella termica è la più disordinata. Sostanze, cioè, che differiscono solo per il contenuto di calore si possono distinguere fra loro più difficilmente di quelle che differiscono per la quantità di luce che emettono, o per la loro posizione in un campo gravitazionale o elettromagnetico. Di conseguenza, in tutti i processi spontanei che interessino energie diverse dal calore, una parte di energia è sempre convertita in calore, dal momento che ciò di per sé implica un aumento di entropia.

In questo ordine di idee, è chiaro che non esiste nessuna condizione in cui tutto il calore di un sistema possa essere convertito in qualche forma di energia non termica (escludendo il tipo di probabilità che ha la pentola di raffreddarsi sul fuoco), poiché ciò richiederebbe una diminuizione di entropia.

Se, invece, una parte di quel calore è convertita in altre forme di energia, la rimanente parte subisce un aumento di entropia, implicito nella trasformazione del calore in qualsiasi altra cosa.

Possiamo così vedere che la teoria cinetica dei gas, che si è evoluta nella seconda metà dell'ottocento, spiega adeguatamente i fenomeni termodinamici osservati nella prima metà del secolo scorso, sotto l'influenza della teoria del fluido imponderabile.

Abbiamo comunque detto, all'inizio del capitolo, che la nuova teoria ci avrebbe offerto una possibilità per spiegare come il corpo umano possa produrre lavoro pur trovandosi a temperatura uniforme: qualcosa che la vecchia teoria non poteva spiegare. Non ho dimenticato questo problema, e stiamo appunto lavorando metodicamente per risolverlo. Le parole chiave per raggiungere il nostro scopo sono « atomo » e « molecola »: parole che non esistevano nella vecchia teoria, ma che sono fondamentali nella nuova.

Capitolo 7

Le particelle stanno insieme

Si potrebbe essere tentati di pensare che il corpo umano (o, in generale, i tessuti viventi) ricavi lavoro da un sistema a temperatura uniforme in virtù di qualche proprietà della vita stessa che gli permetta di invertire l'entropia. Dopo tutto, alla fine del capitolo 5, ci siamo avviati a definire la vita in termini di diminuzione di entropia.

Non fissiamoci, però, soltanto sul fuoco come fonte di lavoro, solo perché così fecero i primi studiosi di termodinamica. L'enunciato di Kelvin, del secondo principio della termodinamica affermava che il calore non poteva essere convertito in lavoro senza ricorrere a una differenza di temperature. Ma ci sono altre forme di energia oltre al calore. La generalizzazione completa di questo enunciato sarebbe che l'energia, in qualsiasi forma, non può essere convertita in lavoro senza una differenza di livelli di intensità, in quella forma di energia. Un sasso che cade compie lavoro anche se la temperatura in cima è la stessa che in fondo. Non è in gioco alcuna differenza di temperatura, ma una differenza di energia potenziale.

Rimane allora da scoprire quale particolare forma di energia è utilizzata dagli organismi viventi per ricavarne lavoro. Ma il fenomeno della vita è ancora troppo complesso per poterlo affrontare direttamente e noi dobbiamo stabilire ancora qualcosa di più semplice che ci servirà ad arrivare alla meta senza troppe difficoltà.

Tornando alle nostre macchine termiche, potremmo chiederci da dove viene l'energia per creare la sorgente calda. La risposta immediata è: dalla combustione. Il legno, il carbone, l'olio, il gas bruciano e l'energia così sviluppata riscalda l'acqua portandola allo stato di vapore e rendendo efficiente la macchina termica.

Bene, ma da dove viene l'energia della combustione? Per cominciare, il legno, il carbone, l'olio e il gas, sono alla temperatura stessa dell'aria

con cui si combinano. È vero che qualunque combustibile deve essere riscaldato un poco prima che inizi la combustione (che poi continua da sé), ma l'energia liberata è molto ma molto maggiore del calore iniziale di accensione. Da dove viene tutta questa energia?

Questa è una questione della massima importanza per noi, perché, come spiegherò più avanti, ci si accorse relativamente presto che c'era qualcosa di molto simile fra la combustione del carbone e la respirazione umana. Sembrerebbe che se trovassimo la sorgente di energia per esempio in un pezzo di carbone freddo, saremmo sulla strada per trovare la sorgente di energia del corpo umano. Ad ogni modo proviamoci.

Con la mania dei fluidi imponderabili nel diciottesimo secolo il carbone era considerato un esempio di sostanza pregna di flogisto. Nella combustione il flogisto era liberato e ciò creava il calore e la luce associati con la combustione. Questa teoria, però, conduceva ad insostenibili contraddizioni, e Lavoisier la demolì.

Era necessaria una nuova spiegazione della sorgente di energia ma non se ne presentò nessuna finché non apparve la teoria atomica.

Un'indicazione circa la risposta appropriata è stata data nel capitolo precedente, quando ho ricordato l'effetto Joule-Thomson. Un gas che si espande nel vuoto compie un lavoro perché le molecole, allontanandosi individualmente dal centro comune, devono vincere le piccole forze attrattive che le trattengono insieme.

C'è così una forza d'attrazione fra le molecole, proprio come fra i corpi celesti; ci sono forze chimiche intermolecolari proprio come ci sono forze gravitazionali interplanetarie. L'esistenza della forza gravitazionale conduce al concetto di energia potenziale, e quella delle forze chimiche intermolecolari conduce parimenti al concetto di « energia chimica ».

Per mostrare ciò, cominciamo col considerare il ghiaccio. Esso consiste di molecole d'acqua virtualmente a contatto e disposte secondo uno schema ordinato. (Non approfondisco questo punto, su cui esiste una varietà di prove. Un tale reticolo ordinato di atomi o di molecole costituisce un « cristallo » e si possono ottenere molti solidi in forma cristallina).

Ad una determinata temperatura sotto lo zero centigrado (0°C) le molecole di ghiaccio vibrano intorno alla loro posizione ideale nel reticolo cristallino. L'energia cinetica di questa vibrazione è tuttavia insufficiente a superare l'attrazione intermolecolare che mantiene insieme le molecole, così che nessuna di esse abbandona permanentemente la sua posizione.

Se il ghiaccio viene riscaldato, però, con l'aumentare della temperatura le molecole vibrano sempre più rapidamente ed acquistano sempre maggiore energia cinetica. Quando si raggiunge lo 0°C l'energia cinetica delle

molecole è abbastanza grande per vincere l'attrazione intermolecolare ed il cristallo di ghiaccio comincia a disfarsi. Le molecole cominciano a muoversi liberamente e non sono più legate ognuna ad una determinata posizione in relazione con le altre. In breve, il ghiaccio solido comincia a fondere in acqua liquida.

Durante questo processo, il calore fornito al ghiaccio fondente non va ad aumentare l'energia cinetica delle molecole e quindi la temperatura *non* sale. Esso, invece, viene speso per vincere l'attrazione intermolecolare, sicché altro ghiaccio ancora fonde. Le molecole d'acqua nel ghiaccio fuso non posseggono maggior energia cinetica di quelle che sono vincolate nel cristallo, e perciò sia la parte fusa che quella solida si trovano alla stessa temperatura.

Ma nonostante ciò, l'acqua deve contenere più energia, sotto qualche forma, di quanta ne contenga il ghiaccio, poiché le molecole dell'acqua, a differenza di quelle del ghiaccio, hanno contrastato le forze di legame che le vincolavano nella struttura cristallina. Questa energia in più, che non si trova sotto forma di calore, è l'energia chimica cui avevo accennato.

L'acqua liquida a 0°C, dunque, contiene più energia chimica del ghiaccio alla stessa temperatura. Quando il ghiaccio fonde, il calore assorbito viene trasformato in energia chimica invece che cinetica, per cui il ghiaccio fonde senza aumentare di temperatura. Soltanto quando tutto il ghiaccio è fuso, il calore ulteriormente fornito può essere convertito in energia cinetica e quindi provocare un aumento di temperatura.

Un grammo di ghiaccio a 0°C assorbe ottanta calorie per trasformarsi in un grammo di acqua a 0°C, la quale, allora, possiede ottanta calorie per grammo in energia chimica in più rispetto al ghiaccio alla stessa temperatura. Questo è quel calore latente di fusione che Black aveva scoperto ai tempi della teoria calorica. Egli non riusciva a spiegare soddisfacentemente il fenomeno (nonostante un coraggioso tentativo), perché usava soltanto fluidi imponderabili come fondamento teorico. Noi siamo più fortunati, ma non siamo ancora alla fine.

Nell'acqua liquida (o in qualsiasi liquido) le molecole non possono essere vincolate ad una determinata posizione, e tuttavia rimangono a contatto, scivolando le une sulle altre. Esistono ancora forze che impediscono alle molecole di essere completamente indipendenti. Una ulteriore somministrazione di calore ha un duplice effetto: una parte del calore è trasformata in energia cinetica, per cui le molecole vibrano più rapidamente, e la temperatura sale; l'altra parte è trasformata in energia chimica che permetterà alle molecole di separarsi dal resto, senza aumento di temperatura. Si forma così il vapor d'acqua.

A qualsiasi temperatura l'acqua (così come ogni altro liquido) vapo-

rizza sempre, in qualche misura. Se il liquido si trova in un contenitore chiuso, una parte del vapore a sua volta condensa sempre in liquido e si stabilisce un equilibrio, per il quale ad ogni temperatura corrisponde sempre una certa « pressione di vapore ». Più la temperatura è alta, maggiore è la pressione del vapore.

In condizioni ordinarie la pressione di vapore dell'acqua è inferiore alla pressione atmosferica, la quale, quindi, controbilancia abbondantemente la « spinta in fuori », per così dire, della vaporizzazione. A 100°C, tuttavia, la pressione del vapore cresce fino ad eguagliare quella atmosferica e l'acqua può evaporare abbastanza rapidamente per dar luogo a quel fenomeno che chiamiamo ebollizione. (Naturalmente, se la pressione dell'aria si abbassa, la pressione di vapore la eguaglia a più bassa temperatura. Per questa ragione l'acqua bolle a temperature minori nelle località elevate, rendendo difficile cucinare le uova sode).

Mentre l'acqua bolle, il calore ancora fornito è trasformato in energia chimica nel passaggio dell'acqua liquida a 100°C allo stato di vapore a 100°C. Di nuovo, un grammo di vapore a 100°C possiede 540 calorie in più dell'acqua a 100°C, sotto forma di energia chimica: questo è il calore latente di vaporizzazione.

Naturalmente, quando il vapore condensa di nuovo in acqua, deve rendere questa energia chimica, che verrà a sua volta riconvertita in calore. Poiché un grammo di vapore a 100°C libera 540 calorie quando condensa, mentre un grammo d'acqua a 100°C libera solo 100 calorie quando si raffredda fino a 0°C, potete vedere come gran parte del lavoro ottenuto dalla macchina a vapore viene ricavato dalla condensazione del vapore, piuttosto che dal successivo raffreddamento dell'acqua.

Il vapore a qualsiasi temperatura contiene più energia chimica dell'acqua a qualsiasi temperatura. Per questa ragione la sudorazione serve a raffreddare il corpo. L'energia chimica necessaria per vaporizzare il sudore è fornita dal calore posseduto dal corpo, col quale il sudore è a contatto, e così il corpo si raffredda.

Quando però l'umidità è così alta che la ricondensazione controbilancia l'evaporazione, il sudore si raccoglie in gocce, e diminuisce l'effetto refrigerante, mentre noi ci lamentiamo dicendo: « Non è il caldo, ma l'umidità ».

Neppure qui siamo alla fine, poiché la stessa molecola d'acqua non è una particella semplice, ma è costituita di tre atomi, due di idrogeno e uno di ossigeno. Esistono forze, che tengono questi atomi insieme nella molecola, le quali sono molto più grandi di quelle che tengono insieme le molecole vicine. Queste forze interatomiche sono tanto più grandi

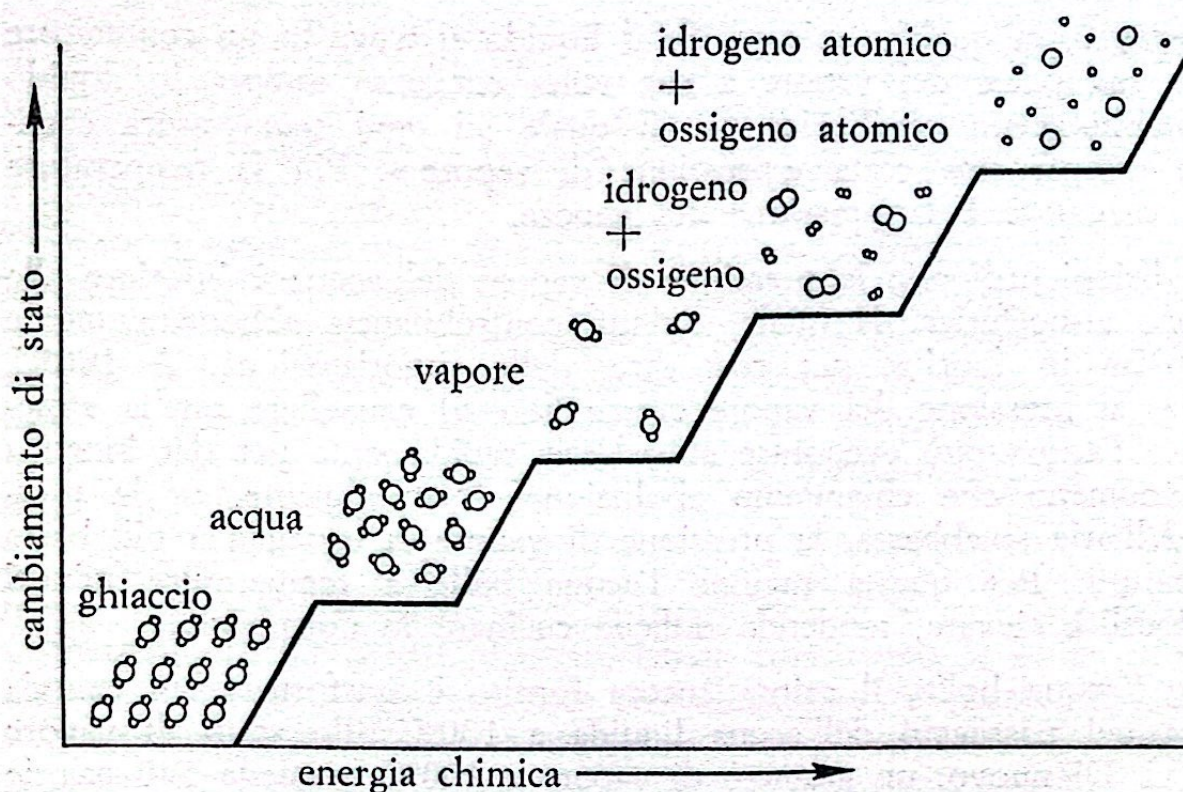



Fig. 6. L'energia chimica e la dissociazione della molecola d'acqua.

di quelle intermolecolari che, in analogia con i legami che si realizzano con cavi e funi, sono usualmente chiamate « legami chimici ».

Quando si fornisce calore all'acqua (*figura 6*), non solo le molecole acquistano maggiore energia cinetica ed accelerano le loro vibrazioni, ma anche gli atomi costituenti la molecola fanno lo stesso. Anche quando si fornisce calore bastante per vincere le attrazioni intermolecolari, tuttavia, agli atomi manca ancora l'energia per rompere le più forti attrazioni interatomiche, all'interno della molecola. Anche quando il vapore è riscaldato notevolmente, le molecole che lo costituiscono rimangono intatte.

Se, però, la temperatura viene portata a diverse migliaia di gradi, l'energia di vibrazione degli atomi comincia ad essere sufficiente per rompere i legami chimici e le molecole d'acqua cominciano a dissociarsi in idrogeno e ossigeno. A 3 000°C, circa un quarto delle molecole presenti si sono dissociate.

Una miscela di idrogeno e ossigeno, dunque, contiene più energia chimica che la stessa massa di acqua alla stessa temperatura. Ma l'idrogeno e l'ossigeno formati nella decomposizione dell'acqua, non sono ancora particelle semplici: ognuna è composta di due atomi. Due atomi di idrogeno sono legati a formare una molecola di idrogeno, e due atomi di ossigeno formano una molecola d'ossigeno. Anche il legame fra queste

coppie di atomi si può spezzare se si fornisce calore a sufficienza. Ad una temperatura di circa 3 500°C, sono dissociate in singoli atomi (ossigeno atomico) circa un quarto delle molecole d'ossigeno, e più di un terzo delle molecole di idrogeno. Ossigeno e idrogeno atomici, ancora, possiedono più energia chimica che eguali masse di ossigeno e idrogeno molecolari, alla stessa temperatura.

A temperature ancor più alte, gli atomi a loro volta possono scomporsi in particelle ancor più piccole, ma ora noi ci fermeremo agli atomi interi.

Da quanto ho detto potete constatare che le forze attrattive interatomiche e intermolecolari sono di varia intensità, e spezzare un particolare legame, o costituirlo, o sostituirne un particolare tipo con un altro implica il guadagno o la perdita di una quantità di energia chimica, differente in ogni caso specifico. Quando si ricava energia chimica, si deve spendere energia in altre forme (usualmente il calore), in accordo col primo principio. Al contrario, quando si cede energia chimica, la si deve ritrovare in altre forme (usualmente calore, o luce).

Ora possiamo rispondere alla domanda sull'origine dell'energia nel carbone che brucia. Il calore e la luce associati con la combustione derivano dalla perdita di energia chimica, associata col cambiamento della natura dei legami chimici nel carbone e nell'ossigeno che con esso si combina.

Per esaminare in dettaglio le interazioni che comportano cambiamenti nella natura dei legami chimici (cioè le « reazioni chimiche »), i quali libereranno energia sotto forma di calore e di luce, dovremo fare uso di una specie di stenografia chimica. Questo è necessario non per complicare le cose ma proprio per renderle più facili a capirsi. Per fortuna il simbolismo chimico è molto immediato e non è difficile afferrarlo.

Per cominciare, al momento sono conosciuti 103 differenti elementi chimici, cioè 103 tipi di atomi; per ogni tipo, gli agglomerati di atomi formano sostanze con proprietà distinte e caratteristiche. Nei limiti di questo libro non è necessario conoscerli tutti; saranno sufficienti una dozzina fra i più importanti.

Naturalmente ogni elemento ha un nome, che può essere semplice come « stagno », o complicato come « praseodimio », ma, per convenzione generale, si usa anche un simbolo. Questo è costituito da una lettera che è l'iniziale del nome latino ed eventualmente anche da un'altra che del nome fa parte.

Le prime ricerche sulla natura degli atomi rivelarono che essi differiscono principalmente per la massa. Per esempio, un atomo di carbonio ha una massa equivalente a dodici volte quella dell'atomo di idrogeno,

Tabella 1. *Simboli e pesi atomici*

Elemento	*Simbolo*	*Peso atomico*
Idrogeno	H	1,008 0
Carbonio	C	12,011
Azoto	N	14,008
Ossigeno	O	16,000 0
Sodio	Na	22,991
Magnesio	Mg	24,32
Fosforo	P	30,975
Zolfo	S	32,066
Cloro	Cl	35,457
Potassio	K	39,100
Ferro	Fe	55,85
Iodio	I	126,91

mentre l'atomo di magnesio ha una massa doppia dell'atomo di carbonio, e così via. Agli atomi dei vari elementi, perciò, è associato un numero che rappresenta la loro massa relativa. Si fissa arbitrariamente la massa dell'ossigeno eguale a 16,0 e per tutti gli altri atomi resta determinato un « peso atomico » in proporzione.

Nella tabella 1 sono elencati alcuni degli elementi con cui avremo a che fare in questo libro, ognuno col suo simbolo e peso atomico.

Come potete vedere, alcuni simboli non sono immediatamente ovvi: per l'idrogeno, l'azoto, il sodio, il fosforo, il potassio. In questi casi il nome latino è differente da quello italiano: hidrogenum, nitrogenum, natrium, phosphorum, kalium. È noioso imparare simboli che sembrano non avere una relazione immediata col nome stesso, ma si può comunque farlo.

I pesi atomici riportati qui sono i più precisi attualmente disponibili, ma non è necessario ricordare tutte le cifre decimali. Molti valori sono vicini a numeri interi ed è normalmente sufficiente considerare eguale ad 1 il peso atomico dell'idrogeno, 12 quello del carbonio, 23 quello del sodio, 32 quello dello zolfo, e così via. I numeri frazionari che può essere utile ricordare sono quelli del cloro: 35,5 e del magnesio: 24,3.

Si risparmiano veramente tempo e fatica scrivendo C invece di « car-

bonio » o H invece di « idrogeno », e ciò vale soprattutto per i chimici, che devono indicare molto spesso i nomi degli elementi. Il risparmio diventa enorme quando si deve lavorare con molecole costituite da combinazioni di atomi. Qui il simbolismo non solo permette un guadagno di tempo, ma anche una molto maggiore chiarezza; di ciò potrete rendervi conto nel corso di questo libro.

Consideriamo, per fare un piccolo esempio, l'ossigeno. Esso si presenta, in condizioni normali, come un gas costituito di molecole composte da due atomi. Perciò, se diciamo semplicemente « ossigeno » non è chiaro se ci riferiamo alla molecola o all'atomo. Potremmo distinguerli dicendo « ossigeno molecolare » e « ossigeno atomico », ma questo non solo richiederebbe l'uso di più parole, ma lascerebbe indeterminata l'esatta costituzione della molecola d'ossigeno. Esiste anche una forma di molecola d'ossigeno, chiamato « ozono », che è composta non di due, ma di tre atomi.

Per semplificare le cose è sufficiente combinare alcuni numeri con i simboli degli elementi considerati, e si ottiene una « formula chimica », che ci dice direttamente qual è la composizione della molecola. Così, il simbolo O indica ossigeno atomico (si potrebbe scrivere O_1 per specificare che la sostanza è costituita da atomi singoli ma il numero 1 è sempre sottinteso quando un simbolo è scritto senza altre indicazioni). D'altra parte l'ossigeno molecolare del tipo ordinario è indicato con O_2, mentre l'ozono è indicato con O_3.

Analogamente, l'azoto, l'idrogeno, il cloro sono tutti gas con molecola biatomica: N_2, H_2, Cl_2.

(A volte una sostanza è costituita di molecole non ben definite. Un pezzo di carbone, per esempio, contiene un gran numero di atomi di carbonio che sono tenuti insieme da legami chimici in un modo complicato. L'intero pezzo di carbone può essere considerato come una sola gigantesca molecola. Per semplificare le cose, comunque, gli elementi allo stato solido vengono indicati soltanto come atomi, tralasciando le effettive relazioni fra questi ultimi. Il carbonio nella sua forma solida elementare viene simbolizzato con C).

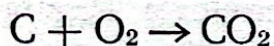
Questo sistema di simboli e numeri si può usare anche quando si lavora con molecole costituite da atomi di tipi diversi. (Le sostanze con molecole che contengono atomi di più che un elemento sono chiamate « composti »). Così il composto cloruro di idrogeno è un gas con molecole costituite da un atomo di idrogeno ed uno di cloro; viene indicato con HCl, e chiamato anche « acido cloridrico ».

Nel caso dell'acqua, le cui molecole contengono due atomi di idrogeno e uno di ossigeno, la formula è H_2O (ben nota a tutti), mentre per

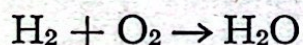
l'anidride carbonica, composta da un atomo di carbonio e due di ossigeno, è CO_2.

Ogni molecola ha un « peso molecolare » che è semplicemente la somma dei pesi atomici degli atomi che la compongono. La molecola d'ossigeno ha un peso eguale a 16 + 16 cioè 32; quello dell'anidride carbonica è 12 + 16 + 16 cioè 44, e così via.

Le formule possono descrivere le reazioni molto più brevemente e chiaramente delle parole. Per esempio il carbone, che è quasi carbonio puro, si combina con l'ossigeno dell'aria, bruciando, e producendo anidride carbonica. La reazione chimica viene scritta:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

che è un esempio di « equazione chimica » e si può leggere: carbonio più ossigeno produce anidride carbonica.

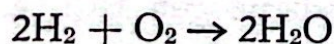
Similmente, l'idrogeno si combina con l'ossigeno dell'aria per formare acqua, e un modo per scrivere questo potrebbe essere:

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$$

ma i chimici non ne sarebbero soddisfatti. Spiego il perché.

Nella prima reazione sopra scritta potete vedere che passando da una parte all'altra dell'equazione, il numero degli atomi rimane inalterato.

Partite con un atomo di carbonio (che rappresenta le molecole di carbone) e due di ossigeno (che rappresentano la molecola di ossigeno) e finite con una molecola di anidride carbonica che contiene precisamente un atomo di carbonio e due di ossigeno. Questa è una « equazione chimica bilanciata ».

La seconda equazione è diversa. Qui partite con due atomi di idrogeno (che rappresentano la molecola di idrogeno) e con due di ossigeno (che rappresentano la molecola di ossigeno) ma finite con una molecola d'acqua che contiene due atomi di idrogeno e solo uno di ossigeno. Questa è una « equazione chimica non bilanciata » e può trarre in errore perché implicherebbe la scomparsa di un atomo di ossigeno, il che, in realtà, non può accadere. Le equazioni possono essere usate come guida per calcoli numerici, ma solo quelle bilanciate possono essere accurate (*figura 7*). Per bilanciare un'equazione si può partire con quantità diverse di sostanze. Così nel caso dell'idrogeno e dell'ossigeno sarebbe:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

dove partite con quattro atomi di idrogeno e due di ossigeno, e finite con altrettanti.

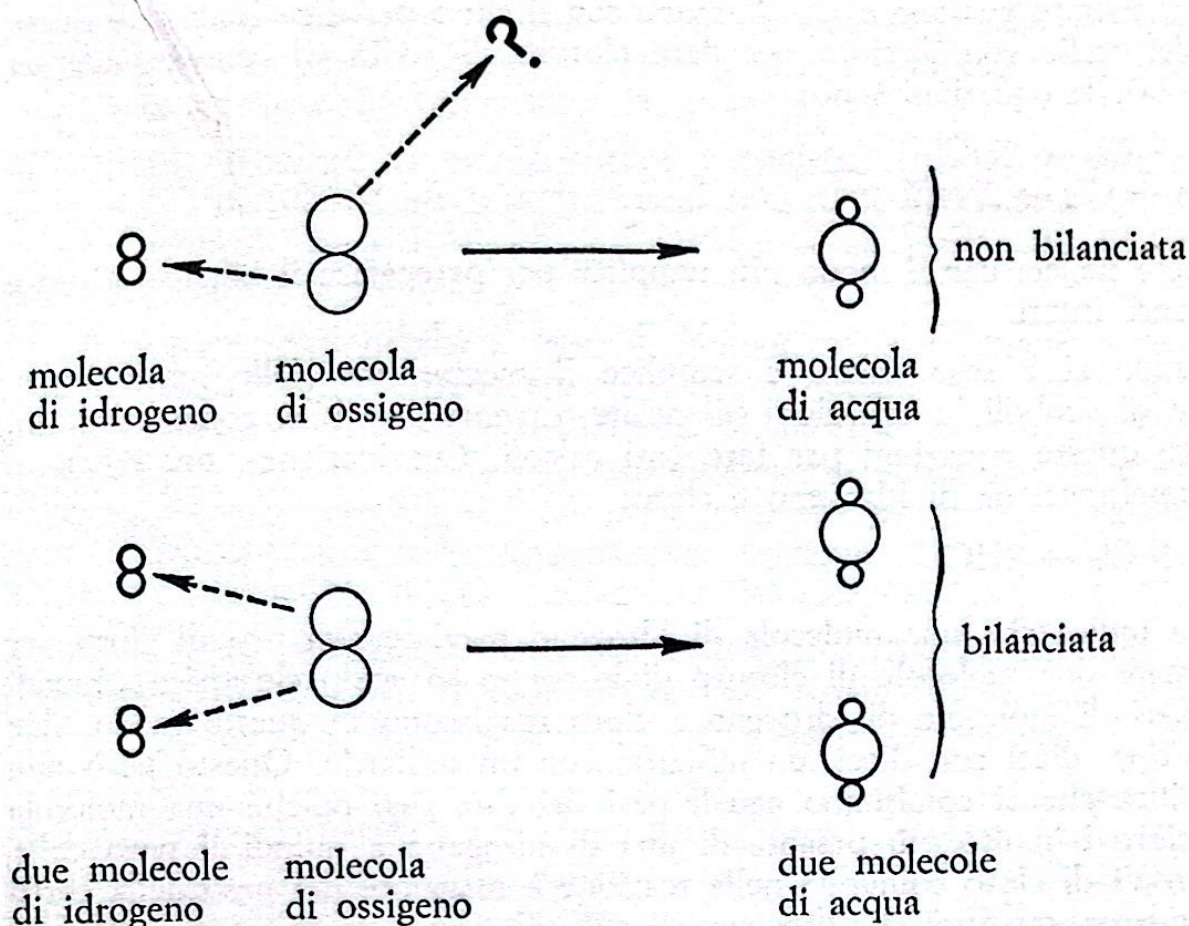
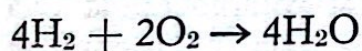
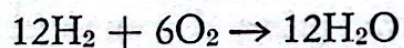



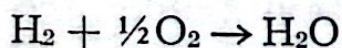
Fig. 7. Equazioni chimiche bilanciate.

Potreste anche scrivere, per pura aritmetica:

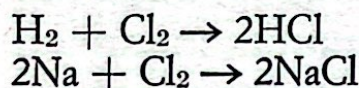
$4H_2 + 2O_2 \rightarrow 4H_2O$

oppure

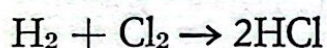
$12H_2 + 6O_2 \rightarrow 12H_2O$

e avere sempre il bilancio alla pari, ma si usa (se non altro per semplicità) impiegare il più piccolo numero intero di molecole possibili. La regola generale è di usare numeri interi, ma non è indispensabile. Quando si deve considerare l'energia sviluppata in una reazione chimica (ed è proprio questo che faremo, alla fine) si usa scrivere « $\frac{1}{2}$ O_2 » per indicare un singolo atomo. Questo in generale *non* è corretto, poiché implicherebbe l'esistenza di mezze molecole in circostanze ordinarie, il che *non* è vero; è però un mezzo utile per i calcoli di energia. Per l'idrogeno e l'ossigeno si può scrivere:

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

e questa equazione è bilanciata.

Altri esempi possono essere l'unione con il cloro per dare acido cloridrico, o del sodio con il cloro per dare cloruro di sodio (il comune sale da tavola); le equazioni sono:

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$
$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

Potete vedere che il modo più semplice per pareggiare il bilancio è usare numeri interi.

Quando si è reso chiaro e semplice il meccanismo delle reazioni con l'uso di simboli in equazioni bilanciate, diventa possibile, come ho detto, usare queste equazioni per fare vari calcoli. Consideriamo, per esempio, la combinazione di idrogeno e cloro:

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$

Essa indica che una molecola di idrogeno reagisce con una di cloro per formare due molecole di cloruro di idrogeno (o acido cloridrico). Eguali numeri di molecole di idrogeno e cloro reagiscono in questo modo, due con due, dieci con dieci, un miliardo con un miliardo. Questo però non significa che si combinino eguali pesi dei due gas, poiché una molecola di cloro è molto più pesante di una di idrogeno e quindi il peso della quantità di cloro coinvolta nella reazione è maggiore del peso della corrispondente quantità di idrogeno.

Poiché il peso atomico dell'idrogeno è 1, la molecola H_2 pesa 2, e poiché il peso atomico del cloro è 35,5, la molecola Cl_2 pesa 71. Qualunque siano le quantità che reagiscono, il rapporto delle masse implicate sarà sempre di 2 a 71. Così, 2 ettogrammi di idrogeno si combineranno con 71 ettogrammi di cloro; due tonnellate di idrogeno, con 71 tonnellate di cloro e così via.

(I chimici si accorsero di ciò con misure effettive, prima di conoscere in dettaglio la struttura atomica delle molecole. Solo dopo che ebbero dedotto, da varie osservazioni, che la combinazione avveniva fra singoli atomi, poterono concludere che la molecola di cloro pesava 35,5 volte quella d'idrogeno, e che l'atomo di cloro pesava 35,5 volte l'atomo di idrogeno. Dunque, originariamente, dalla proporzione fra i pesi fu possibile ricavare i pesi atomici dei vari elementi).

Ora accade che il numero di molecole contenute in due grammi di idrogeno è circa eguale a 602×10^{21} (602 seguito da ventun zeri). Questo è chiamato « Numero di Avogadro », poiché il suo uso risale a ricerche condotte, e a conclusioni raggiunte, dal chimico italiano Amedeo Avogadro, intorno al 1810. Il numero di Avogadro è indicato con N, per maggiore praticità.

Possiamo allora dire che N molecole di H_2 pesano 2 grammi. Poiché la molecola Cl_2 pesa 35,5 volte quella di H_2, N molecole Cl_2 pesano 35,5 volte N molecole H_2, e cioè 71 grammi.

Questo ragionamento si può applicare a qualsiasi tipo di molecola. Il peso di N molecole di una sostanza sta al peso di N molecole di idrogeno come il peso di una molecola di quella sostanza sta al peso di una molecola di idrogeno.

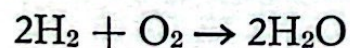
Si usa il numero N perché il peso di N molecole di idrogeno è uguale al peso molecolare dell'idrogeno espresso in grammi. (In altre parole, il peso molecolare dell'idrogeno è 2 e le N molecole pesano 2 grammi). I rapporti che abbiamo prima riportato impongono, allora, che N molecole di qualsiasi sostanza abbiano un peso, espresso in grammi, eguale al peso molecolare di quella sostanza. Per esempio, N molecole di Cl_2 pesano 71 grammi, e il peso molecolare del cloro è 71.

Poiché il peso molecolare dell'acqua è $1 + 1 + 16$ cioè 18, possiamo dire immediatamente che N molecole di H_2O pesano 18 grammi, mentre N molecole di CO_2 (peso molecolare 44) pesano 44 grammi.

Una quantità eguale in peso al peso molecolare espresso in grammi viene chiamata « grammo-molecola » o, più brevemente, « mole ». Così, N molecole di una sostanza rappresentano una « mole » di quella sostanza. Una mole di H_2 pesa 2 grammi, una mole di H_2O pesa 18 grammi, una mole di CO_2 pesa 44 grammi, e così via. I pesi sono differenti, ma queste quantità sono caratterizzate dal fatto di contenere tutte lo stesso numero di molecole.

Naturalmente lo stesso vale se si considerano gli atomi singoli. Così N atomi di carbonio pesano 12 grammi, mentre N atomi di solfo pesano 32 grammi. Un peso in grammi corrispondente al peso *atomico* è chiamato « grammo-atomo », ma per semplicità useremo spesso il termine « mole » per indicare sia la grammo-molecola che il grammo-atomo.

I simboli chimici che rappresentano gli elementi possono intendersi anche in altro senso; possono cioè rappresentare sia un atomo, o molecola, sia N atomi o molecole. Per esempio, l'equazione:

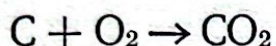
$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

si può leggere « due molecole di idrogeno si combinano con una di ossigeno per produrre due molecole di acqua » oppure anche « due moli di idrogeno si combinano con una mole di ossigeno per produrre due moli d'acqua ».

Poiché i pesi molecolari dell'idrogeno, dell'ossigeno e dell'acqua sono rispettivamente 2,32,18, una mole di ciascuno corrisponde nell'ordine a 2 grammi, 32 grammi e 18 grammi. Il secondo modo di leggere l'equa-

zione può essere tradotto in grammi così: 4 grammi di idrogeno si combinano con 32 grammi di ossigeno per dare 36 grammi di acqua.

Come vedete, la materia è conservata: ritrovate 36 grammi, quanti erano all'inizio. Solo un'equazione bilanciata permette questa conservazione.

Non è difficile, ora, vedere che l'equazione:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

si può leggere nei tre modi seguenti:

a) un atomo di carbonio si combina con una molecola di ossigeno per dare una molecola di anidride carbonica;

b) una mole di carbonio si combina con una mole di ossigeno per dare una mole di anidride carbonica;

c) 12 grammi di carbonio si combinano con 32 grammi di ossigeno per dare 44 grammi di anidride carbonica.

Ora possediamo il linguaggio chimico necessario per procedere nel considerare la misura quantitativa dei cambiamenti d'energia in reazioni chimiche. In particolare prenderemo in considerazione alcune reazioni che (speriamo) dimostreremo essere analoghe a quelle che avvengono nel corpo umano.

Capitolo 8

Il calore di reazione

Non c'è modo di misurare l'energia chimica direttamente, ma è facile misurare l'energia sotto forma di calore. Supponete, allora, che una reazione venga fatta avvenire dentro un recipiente chiuso, dopo essere stata avviata, per esempio, da un filamento riscaldato elettricamente. Il recipiente sarà circondato da una quantità determinata di acqua, ben riscaldata. L'intero sistema — il recipiente e il rivestimento d'acqua — è ben isolato per minimizzare le perdite di calore verso l'esterno, o il flusso di calore dall'esterno.

Supponiamo che nel recipiente siano stati posti idrogeno e ossigeno. La combinazione, innescata dal filamento caldo avviene in un lampo, e produce acqua. L'energia chimica di legame nella molecola di idrogeno e in quella di ossigeno separatamente è maggiore dell'energia di legame nella molecola d'acqua. Si ha quindi una perdita di energia chimica, che però si ritrova in guadagno di un'equivalente quantità di energia termica.

Come risultato l'acqua fuori del contenitore aumenta di temperatura. Rimescolando ci assicuriamo che questo innalzamento di temperatura venga raggiunto al più presto e uniformemente in ogni parte della massa d'acqua. L'isolamento, d'altra parte, assicura che ogni aumento di temperatura sia dovuto al calore sviluppato nel recipiente, e non al calore che passi all'acqua dall'esterno.

Misurando l'aumento di temperatura nella massa nota d'acqua si determina il numero di calorie liberate dalla reazione (« calore di reazione »), e questo immediatamente corrisponde alla variazione di energia chimica che si è verificata. È senz'altro possibile che non tutta l'energia sia sviluppata sotto forma di calore. Per esempio, nella combinazione si ha ordinariamente la produzione di una notevole quantità di luce, oltre che di calore. Ma nel recipiente chiuso, qualunque luce venga prodotta, è rapi-

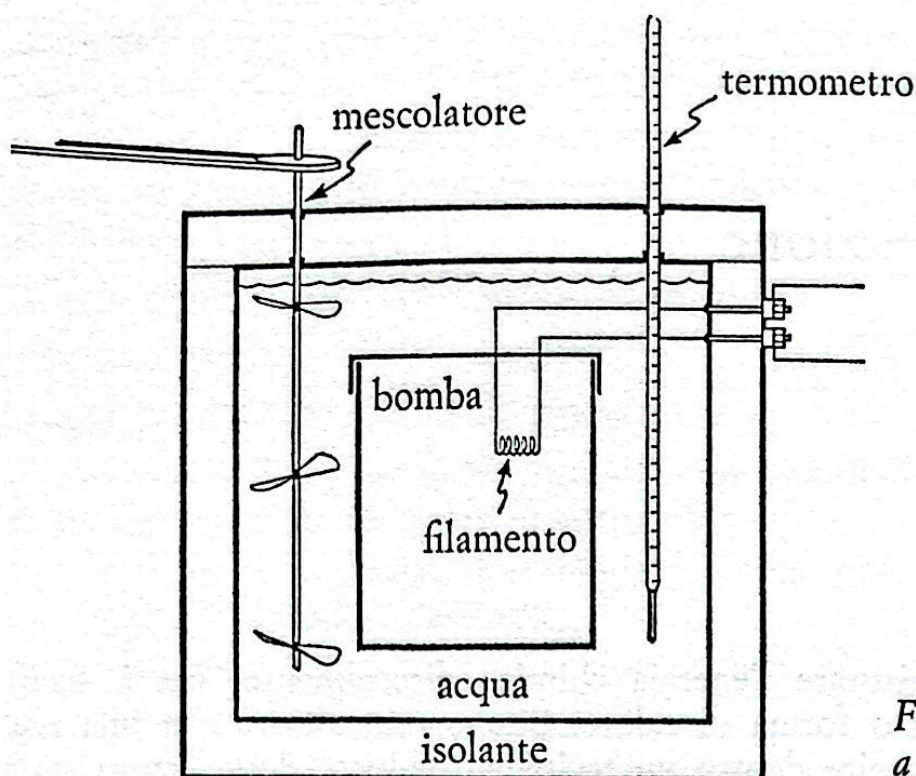



Fig. 8. Un calorimetro a bomba.

damente assorbita dalle pareti e convertita in calore. (Nel caso improbabile che una reazione comporti un guadagno di energia chimica, questo viene bilanciato da una corrispondente perdita di calore, e quindi da una caduta di temperatura, nell'acqua circostante).

Un recipiente come quello descritto è un « calorimetro » e la ricerca compiuta per mezzo di esso è detta « calorimetria ». Poiché le reazioni che hanno luogo nel contenitore interno del calorimetro sono di solito rapide quanto un'esplosione, il contenitore viene anche chiamato la « bomba », e l'intero congegno « calorimetro a bomba » (*figura 8*).

La moderna tecnica calorimetrica risale agli esperimenti del chimico danese Julius Thomsen e del chimico francese Pierre Eugène Marcelin Berthelot, che eseguì centinaia di determinazioni calorimetriche nella seconda metà del secolo scorso.

Misurando il calore di reazione nella combinazione di idrogeno e ossigeno in acqua, non determinate, però, l'effettiva quantità di energia chimica presente nella miscela idrogeno-ossigeno, o nell'acqua. Misurate soltanto la *variazione* di energia chimica nel passare dall'una all'altra: la *differenza* nel livello di energia chimica fra la miscela gassosa, da una parte, e l'acqua, dall'altra. In realtà, è a questa variazione che i chimici sono interessati, poiché, per il secondo principio, qualsiasi lavoro ottenibile da una reazione dipende solo dalla differenza dei livelli d'energia chimica, esattamente come il lavoro ottenibile da una macchina termica dipende solo dalla differenza dei livelli d'energia termica, cioè di temperatura.

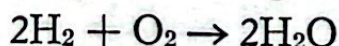
In fisica e in matematica, un cambiamento in qualsiasi quantità è rappresentato dalla lettera greca « delta » (Δ) posta avanti al simbolo di quella quantità. Questo « delta » che è l'equivalente del nostro D sta per « differenza ». Così se rappresentiamo l'energia con la lettera E, una variazione di energia sarà ΔE, che si legge « delta E ». Nel caso della reazione fra idrogeno e ossigeno per dare acqua, ΔE potrebbe rappresentare l'energia chimica perduta nel processo, oppure l'energia termica acquistata. Ambedue, ovviamente, hanno la stessa grandezza.

La misura del calore di reazione, però, si può fare in due differenti modi. Le sostanze che partecipano alla reazione possono essere fatte reagire a volume costante come avviene, per esempio, quando sono nel calorimetro. La bomba del calorimetro non cambia di volume nel corso della reazione. Se la quantità di gas (e gli esperimenti calorimetrici in genere si svolgono su gas o vapori) aumenta in seguito alla reazione, il volume è tuttavia sempre lo stesso, e quindi la pressione deve aumentare. Se la quantità di gas diminuisce, il volume rimane ancora lo stesso, e la pressione diminuisce. Il simbolo ΔE si riferisce al caso specifico di variazioni di energia a volume costante e a pressione variabile. (A volte è usato anche il simbolo ΔU, ma io manterrò il ΔE).

D'altra parte, è possibile immaginare che la reazione avvenga in un vaso la cui parete superiore sia costituita da un pistone senza attrito, che possa muoversi su e giù, a tenuta d'aria. In un tale vaso la pressione non cambia, perché essa deve sempre equilibrare il peso del pistone. Se la pressione cresce, il pistone si innalza facendo aumentare il volume abbastanza perché la pressione diminuisca, ritornando al punto di equilibrio.

Se la pressione, invece, tende ad abbassarsi, il pistone scende, riducendo il volume e innalzando di nuovo la pressione al valore di equilibrio. In tali condizioni, indipendentemente dalle variazioni delle quantità di gas durante la reazione, la pressione rimane sempre la stessa (valore d'equilibrio), mentre ciò che cambia è il volume.

Ora, una mole di qualsiasi gas occupa un determinato volume (che è di 22,4 litri), a pressione atmosferica normale *, poiché in un litro ad ogni data pressione è contenuto sempre lo stesso numero di molecole, indipendentemente dalle dimensioni della molecola. Nella reazione fra idrogeno e ossigeno:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

abbiamo due moli di idrogeno che reagiscono con una di ossigeno per formare due moli di acqua (la quale, naturalmente, alla temperatura di reazione è sotto forma di vapore, cioè gassosa). Tutto sommato, la miscela

* E temperatura di 0°C (*N.d.T.*).

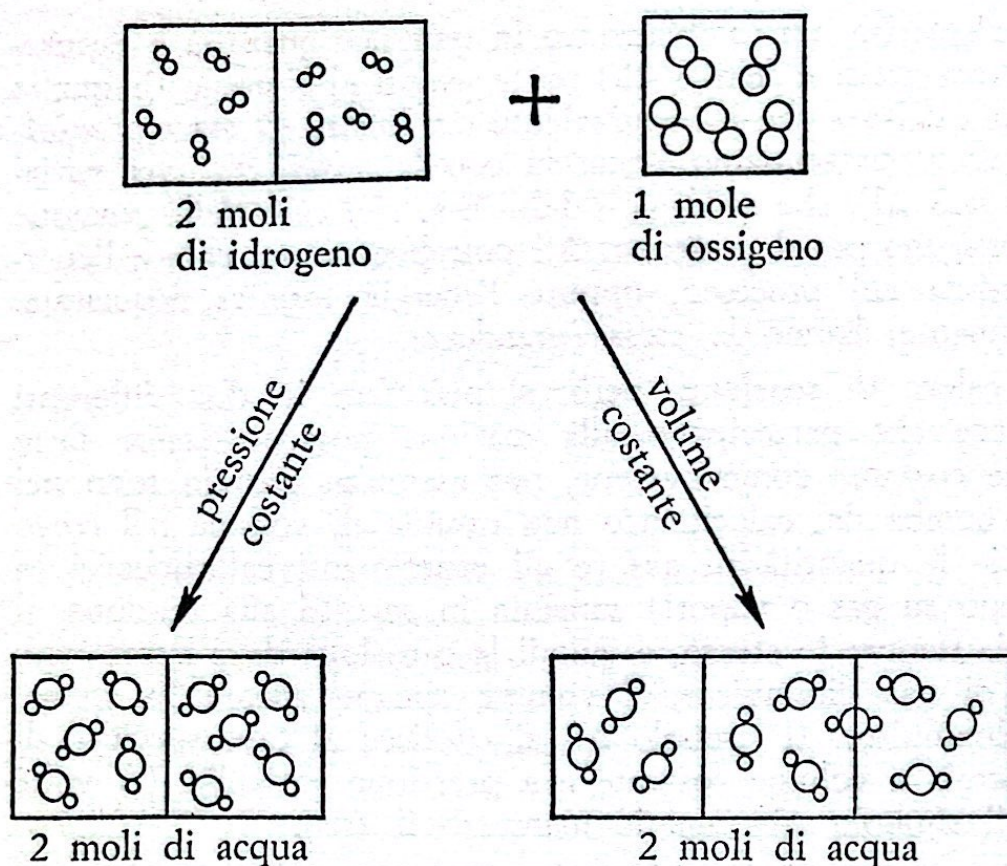



Fig. 9. Combinazione di idrogeno e ossigeno a volume costante e a pressione costante.

primitiva è costituita di tre moli di gas; di acqua sintetizzata ci sono invece solo due moli. Il volume, allora, diminuisce di un terzo. (La massa non cambia; soltanto, gli atomi ora sono tre per molecola e quindi disposti più fittamente nell'acqua che nella miscela originaria, in cui erano solo due per molecola).

In una camera a pistone questa diminuzione di volume si tradurrebbe in uno spostamento del pistone, mentre la pressione rimarrebbe costante. Nella bomba di un calorimetro, dove il volume non può diminuire, sarebbe invece stata la pressione a ridursi di un terzo. (Forse questo vi apparirà più chiaro osservando la figura 9).

La variazione di energia effettivamente misurata non è la stessa nei due casi, ma è maggiore nel caso della pressione costante. Il simbolo per le variazioni di energia a pressione costante è ΔH, ove H è chiamata « entalpia » o « contenuto di calore ». Così, per una data reazione, ΔH è maggiore di ΔE. La relazione può essere espressa matematicamente e si può calcolare facilmente l'una derivandola dall'altra.

In natura le reazioni avvengono usualmente a pressione costante: quella atmosferica, che virtualmente è costante. Per questa ragione, ai chimici

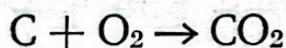
è più utile ΔH, e quando le misure calorimetriche forniscono ΔE, essi la traducono in ΔH.

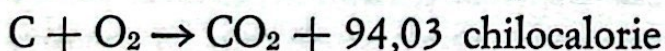
Bisogna sapere su quale quantità calcolare ΔH. È ovvio che se si bruciano 10 grammi di idrogeno in ossigeno, si svilupperà una quantità di calore 10 volte maggiore che se si fosse bruciato un grammo di idrogeno. Ma, ancor meglio, come si potrebbe confrontare il calore di combustione dell'idrogeno con quello del carbonio? Chi confrontasse il calore di combustione di un grammo di idrogeno con quello di un grammo di carbonio, dovrebbe tener presente che un grammo di idrogeno contiene dodici atomi di idrogeno per ogni atomo di un grammo di carbonio.

I chimici hanno convenuto che è più utile confrontare i calori di reazione relativi alle moli, cioè, per esempio, il calore di reazione di una mole di idrogeno che brucia in ossigeno con quello di una mole di carbonio che brucia in ossigeno. I pesi possono allora essere pure differenti, ma si tratta sempre dello stesso numero di molecole, e questo è ciò che conta.

Perciò, generalmente, ΔH assume il significato di « calore molare di reazione a pressione costante », e rappresenta la variazione nel contenuto di calore che avviene quando una mole della sostanza in esame prende parte ad una reazione.

Per fare alcuni esempi, consideriamo ancora una volta la combinazione di carbonio e ossigeno:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Il calore molare di reazione è 94,03 chilocalorie. Per completare l'equazione, allora, si dovrebbe includere anche questo valore, dal momento che la reazione non produce solo anidride carbonica, ma anche energia sotto forma di luce e calore. L'equazione si potrebbe perciò scrivere:

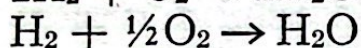
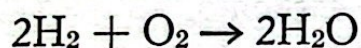
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 94{,}03 \text{ chilocalorie}$$

che si può leggere: una mole (oppure dodici grammi, che è lo stesso) di carbonio, più una mole (oppure 32 grammi) di ossigeno producono una mole (oppure 44 grammi) di anidride carbonica più 94,03 chilocalorie. Più comunemente, il calore di reazione, invece di essere incluso nella reazione, viene indicato a parte, così:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -\ 94{,}03 \text{ kcal}$$

Notate che ΔH è data come quantità negativa; bisogna dire qualcosa a questo proposito. Quando il carbonio e l'ossigeno si combinano, l'energia chimica del sistema decresce, ma il contenuto di calore aumenta. Se voi tenete conto dell'energia chimica, la variazione di energia vi appare negativa, mentre dal punto di vista del calore essa appare positiva. Il

valore è lo stesso in ambedue i casi e non importa se lo considerate positivo o negativo, purché vi atteniate sempre alla stessa convenzione senza scambiare i segni. Per un certo periodo alcuni chimici usarono il segno positivo per una reazione che sviluppasse calore, mentre altri usarono il segno negativo. Questo portava confusione e ora la convenzione è di usare il segno negativo in questo caso.

Consideriamo poi la combustione dell'idrogeno. Come ho detto nel capitolo precedente, si può scrivere in due modi, pur sempre con equazioni bilanciate, e cioè:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$$

Poiché i chimici sono di solito interessati al calore di combustione di una mole di idrogeno, la seconda equazione è la più usata. (Per qualunque altro scopo che non sia calcolare il calore di reazione, è preferibile la prima equazione).

Bene; allora dalle misure calorimetriche possiamo scrivere:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -\ 68{,}37\ \text{kcal}$$

(Questo è il calore della reazione in cui, però, l'acqua formata è lasciata raffreddare fino allo stato liquido, liberando il calore latente di vaporizzazione. Se l'acqua è mantenuta allo stato di vapore, non va sommato il calore di vaporizzazione e ΔH è eguale a $-$ 57,8 chilocalorie. Di questi particolari, di grande importanza per i chimici, non abbiamo però bisogno di preoccuparci).

Quando confrontiamo i calori di combustione dell'idrogeno e del carbonio, li consideriamo mole per mole. Una mole di idrogeno sviluppa circa la metà del calore liberato da una mole di carbonio. Ma la prima pesa solo 2 grammi mentre la seconda pesa ben 12 grammi. Se facessimo i confronti per pesi, risulterebbe che un grammo di carbonio, bruciando, libera 94,03/12 cioè circa 7,8 chilocalorie. Sulla base del peso, dunque, (che è la base naturale per la maggior parte della gente, a parte i chimici) l'idrogeno bruciando produce energia circa 4 volte e mezza maggiore del carbonio. Questo è un esempio di quanto sia importante, quando si fanno confronti, sapere esattamente che cosa si sta confrontando.

Il carbone è essenzialmente carbonio puro, ma esistono molti importanti combustibili le cui molecole contengono più di un elemento. I vari derivati del petrolio — gasolio, kerosene, olio combustibile — hanno molecole costituite di carbonio e idrogeno. Le molecole del legno contengono carbonio, idrogeno e ossigeno. Questi tipi di aggregati, sebbene più complessi, non richiedono princìpi nuovi. Considerate, per esempio, il metano che è il principale fra i gas naturali usati per cucina e riscaldamento.

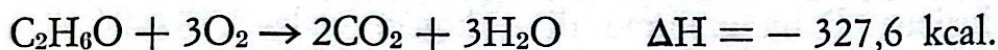
La molecola di metano è costituita di un atomo di carbonio e quattro di idrogeno (CH_4). L'equazione di combinazione con l'ossigeno è:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -210{,}8 \text{ kcal.}$$

Come vedete, si formano anidride carbonica e acqua. Il metano sviluppa, per mole, più calore dell'idrogeno e del carbonio. Il suo peso molecolare è, però, 16 (12 per il C e 4 per gli H), e quindi un grammo libera 210,8/16 cioè 13,2 chilocalorie.

Questo è più del calore liberato da un grammo di carbonio e meno di quello liberato da un grammo di idrogeno. Dopo tutto ci si può aspettare un simile risultato da un materiale che è composto in parte di idrogeno e in parte di carbonio.

Un esempio di molecola ancor più complessa è quello dell'alcool etilico (contenuto nella birra o nel vino), che contiene due atomi di carbonio, sei di idrogeno e uno di ossigeno (C_2H_6O). L'equazione di combustione è:

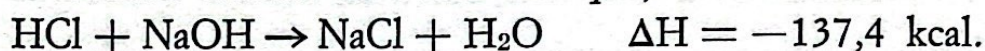
$$C_2H_6O + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O \qquad \Delta H = -327{,}6 \text{ kcal.}$$

Il peso molecolare dell'alcool etilico è 46 (24 per i due C, 6 per gli H, 16 per l'O), per cui un grammo, bruciando, sviluppa 327,6/46 cioè 7,1 chilocalorie. Questo è molto meno di quanto si ottiene da un grammo di idrogeno o di metano, e anche di carbonio. La ragione di ciò è che un atomo di ossigeno è già contenuto nella molecola dell'alcool, la quale si può considerare, per così dire, già in parte bruciata. Gli atomi di carbonio e d'idrogeno sono già combinati con uno dei sette atomi di ossigeno che in totale intervengono per la formazione di anidride carbonica e acqua.

Non è necessario che nei processi chimici compaia l'ossigeno per avere calore di reazione (benché quelli in cui interviene l'ossigeno siano stati i primi ad imporsi all'attenzione dell'uomo). In realtà, ogni cambiamento chimico comporta qualche calore di reazione. Nel capitolo precedente, per esempio, abbiamo visto equazioni di combinazione del cloro con l'idrogeno per dare acido cloridrico, e del sodio per dare cloruro di sodio. Il ΔH associato con la prima è $-$ 22,06 chilocalorie (per formare una mole di HCl da mezza mole di idrogeno e mezza di cloro), mentre per la seconda è $-$ 98,3 chilocalorie (per formare una mole di cloruro di sodio da una mole di sodio e mezza di cloro).

Ancora, c'è un tipo di composti, chiamati « acidi » (con certe caratteristiche proprietà), che reagiscono con un altro tipo di composti chiamati « basi » (con certe caratteristiche proprietà, generalmente opposte a quelle degli acidi), per formare composti con proprietà diverse da ambedue i tipi. Una reazione di tale tipo è chiamata « neutralizzazione », e ne è un esempio la reazione dell'acido cloridrico (HCl) che, in solu-

zione, si comporta come acido, con l'idrossido di sodio, che in soluzione si comporta come base.

Si ottiene cloruro di sodio e acqua; la reazione è:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \qquad \Delta H = -137,4 \text{ kcal.}$$

Anche un fenomeno che generalmente non viene considerato un cambiamento chimico, cioè la soluzione di una sostanza in acqua, comporta un calore di reazione. Questo è logico perché quando il composto si è disciolto, le forze che tengono insieme le molecole nella forma solida vengono sostituite da forze fra le molecole del composto e quelle vicine dell'acqua. Questo deve portare a qualche cambiamento nell'energia chimica. Così, se il carbonato di sodio (la comune « soda » per lavare) viene disciolto in acqua, il ΔH del processo (che in questo caso è chiamato « calore molare di soluzione ») è circa — 5,64 chilocalorie, per la soluzione di una mole di sostanza. La formula è Na_2CO_3 e il peso molecolare è 106 (46 per i due Na, 12 per il C, 48 per i tre O) sicché il calore di soluzione di un grammo di carbonato vale 5,64/106 cioè 0,053 chilocalorie. Queste 53 calorie sono meno di quanto produce un grammo d'acqua quando ghiaccia, e quindi non è da meravigliarsi se non ci accorgiamo particolarmente del calore prodotto quando sciogliamo carbonato di sodio.

I cambiamenti di energia chimica devono seguire i princìpi della termodinamica. Questo era implicito quando abbiamo assunto che una variazione di energia chimica doveva essere bilanciata da una variazione contraria di energia termica, perché altrimenti il primo principio sarebbe stato violato. Ma c'è qualcosa di più.

La prima generalizzazione sull'energia chimica fu fatta da Lavoisier insieme con un altro scienziato francese, Pierre Simon de Laplace; nel 1780, sulla base di misure relativamente grossolane (ma più tardi normali), essi conclusero che il calore assorbito nella decomposizione di un composto nei suoi costituenti era uguale a quello svolto durante la sua formazione a partire dai costituenti stessi. Chiarirò ciò con un esempio.

Ho già detto che la combinazione di idrogeno e ossigeno sviluppa 68,37 chilocalorie per mole di idrogeno bruciato, o (che è lo stesso) per mole di acqua prodotta:

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -\ 68,37 \text{ kcal.}$$

Per la generalizzazione di Lavoisier-Laplace, allora, la decomposizione di una mole d'acqua in idrogeno e ossigeno (che si può rappresentare rovesciando semplicemente la precedente equazione) richiede la somministrazione di 68,37 chilocalorie, così:

$$H_2O \rightarrow H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H = +\ 68,37 \text{ kcal.}$$

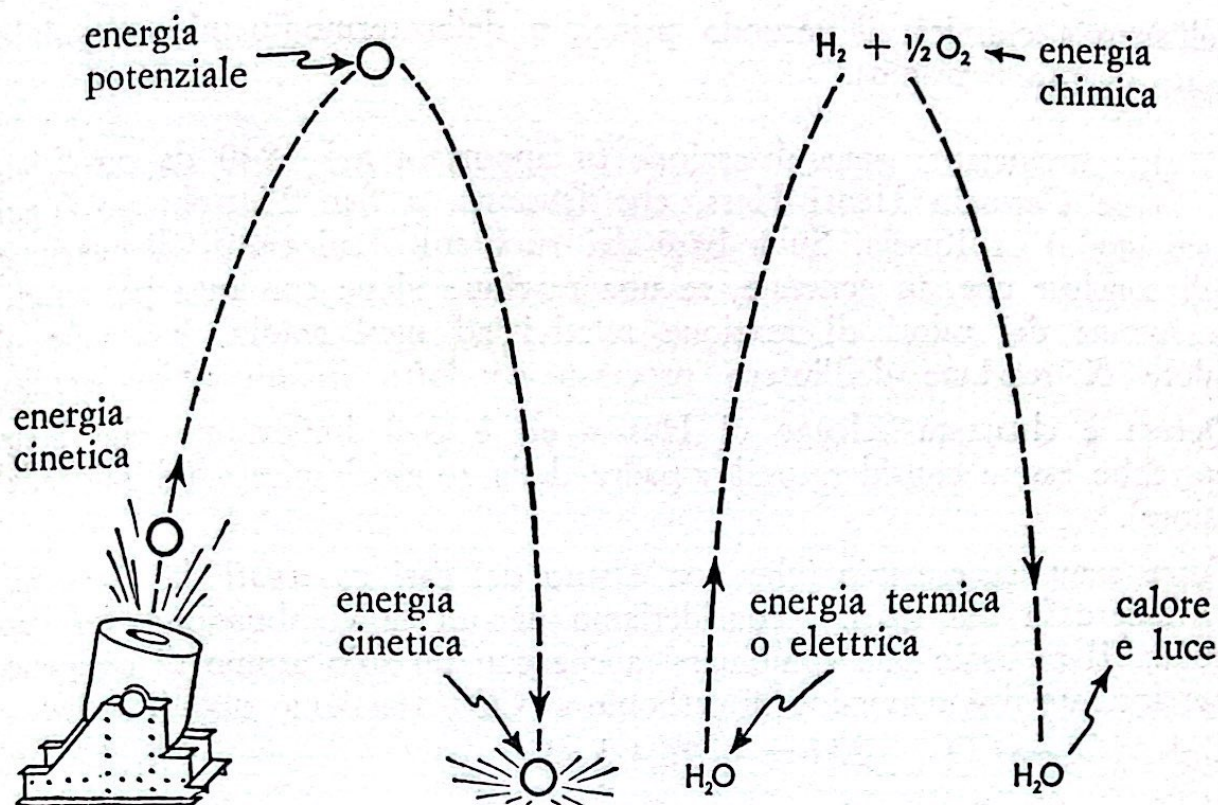



Fig. 10. Energia meccanica ed energia chimica.

Ora il ΔH è positivo perché l'acqua acquista energia chimica nel corso della reazione, a spese dell'energia termica o (molto più spesso) dell'energia elettrica che si deve fornire all'acqua perché la reazione avvenga. Possiamo fare un'analogia fra energia chimica ed energia meccanica. Nel caso di energia meccanica, l'energia cinetica di un oggetto che si muove verso l'alto è trasformata interamente in energia potenziale all'altezza massima, e questa, di nuovo, si trasforma in energia cinetica alla fine della caduta. Allo stesso modo, l'energia non chimica fornita all'acqua è trasformata in energia chimica durante la sua decomposizione in una miscela di idrogeno e ossigeno, e l'energia chimica è trasformata ancora in energia non chimica quando idrogeno e ossigeno si combinano per formare acqua (*figura 10*).

(Il bilancio, naturalmente, è esatto solo idealmente. Nel caso dell'energia meccanica si deve assumere che siano assenti gli attriti e la resistenza dell'aria. Nel caso dell'energia chimica si deve assumere che non ci siano perdite di calore. In pratica, quando l'acqua viene decomposta da una corrente elettrica, si perde sempre una parte di energia elettrica in calore; e se si usa energia termica per la decomposizione, se ne perde sempre una parte nell'ambiente circostante. Nei due casi si fornisce più energia di quanta non ne venga resa alla fine, ma questo rappresenta semplicemente l'aumento di entropia, e dimostra che, anche al riguardo

dell'energia chimica, il secondo principio della termodinamica è valido tanto quanto il primo).

Un'altra importante generalizzazione fu apportata nel 1840 da un fisico di nome Germain Henri Hess, che lavorava a San Pietroburgo (oggi Leningrado) in Russia. Sulla base dei suoi studi sui calori di reazione egli concluse che, in generale, se una reazione viene condotta per gradi, la somma dei calori di reazione relativi ad ogni stadio, è eguale al calore di reazione dell'intero processo condotto in un unico stadio. Questa è chiamata « legge di Hess » ed è così importante che Hess potrebbe essere considerato il « padre della termochimica » (chimica del calore).

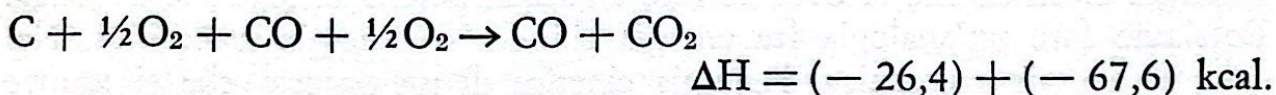
Come semplice esempio (che non è uno dei casi osservati da Hess per formulare la sua teoria), consideriamo ancora la combustione del carbonio. Il carbonio può combinarsi anche con un solo atomo di ossigeno, per formare il « monossido di carbonio » (CO). Possiamo quindi scrivere:

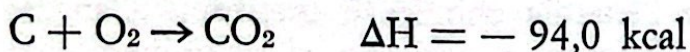
$$C + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO \qquad \Delta H = -\,26{,}4 \text{ kcal.}$$

Il monossido di carbonio può a sua volta bruciare, cioè combinarsi ancora con ossigeno, e formare l'anidride carbonica:

$$CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -\,67{,}6 \text{ kcal.}$$

Se sommiamo queste due equazioni (proprio come se fossero equazioni algebriche) dobbiamo anche sommare i calori di reazione, per la legge di Hess:

$$C + \tfrac{1}{2}O_2 + CO + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + CO_2$$
$$\Delta H = (-\,26{,}4) + (-\,67{,}6) \text{ kcal.}$$

Se continuiamo con i procedimenti algebrici, possiamo eliminare quei simboli che compaiono in ambedue i membri della equazione, in questo caso CO. Sommando le due mezze moli di ossigeno in una mole, otteniamo infine:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -\,94{,}0 \text{ kcal}$$

che è esattamente il calore di reazione che osserveremmo se facessimo bruciare il carbonio direttamente in CO_2.

Un diverso e più generale enunciato della legge di Hess può essere questo: se si passa dalla sostanza A alla sostanza B per mezzo di cambiamenti chimici, non importano i dettagli di tali cambiamenti, e la variazione complessiva di energia risulta sempre la stessa. (Ciò è molto analogo al caso dell'energia meccanica, in cui un corpo, passando da una posizione a un'altra, varia la propria energia potenziale di una quantità fissa, indipendentemente dal percorso attraverso cui è avvenuto lo spostamento).

Ora, benché io abbia proprio usato la combustione del carbonio per spiegare la legge di Hess nel modo più semplice che potevo, in realtà ho barato. Non si può misurare direttamente il calore svolto dalla combustione del carbonio in monossido, perché è impossibile combinare carbonio e ossigeno in modo tale che si formi soltanto monossido. Il monossido di carbonio *può* essere prodotto, ma non in questo modo.

Il termochimico, tuttavia, può convertire il carbonio in anidride carbonica (si chiama anche biossido di carbonio) e misurare il calore di reazione, pari a — 94,0 chilocalorie. Egli può anche bruciare monossido in biossido di carbonio, e misurare il calore di reazione, pari a — 67,6 chilocalorie. Poi, basandosi sulla legge di Hess, può sottrarre il secondo dal primo e ricavare il calore molare di reazione della combustione del carbonio in monossido, pari a — 26,4 chilocalorie, anche se non gli è possibile realizzare questa reazione e misurarne direttamente il ΔH.

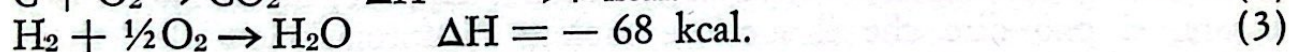
La legge di Hess è enormemente importante perché implica, in maniera semplice, che tutti i calori di reazione che non si possono mai misurare direttamente, si possono dedurre da altri che siano misurabili.

Per esempio, esiste un idrocarburo, chiamato etilene, che è un gas le cui molecole contengono due atomi di carbonio e quattro di idrogeno (C_2H_4). Una mole di questo gas, bruciando con ossigeno, produce 340 chilocalorie. L'equazione (di qui in avanti le numeriamo per praticità) è:

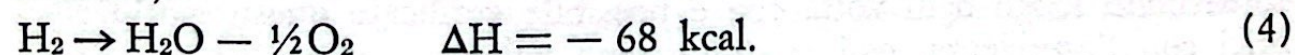
$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H = -340 \text{ kcal.} \qquad (1)$$

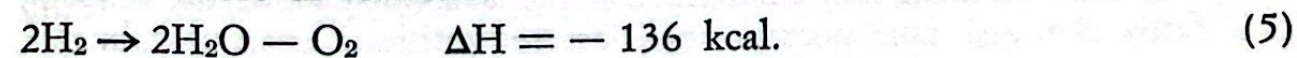
Scriviamo ancora le equazioni di combustione dell'idrogeno e del carbonio, poiché dovremo farne uso:

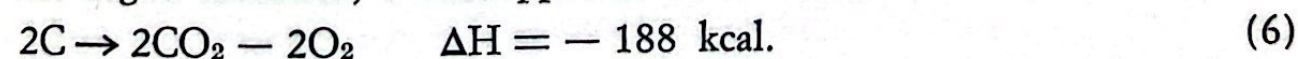
$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -94 \text{ kcal.} \qquad (2)$$

$$H_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta H = -68 \text{ kcal.} \qquad (3)$$

Trattiamo queste equazioni coi metodi usuali in algebra. (Se siete proprio allergici all'algebra potete saltare il resto del capitolo senza danno; altrimenti continuate la lettura e potrete divertirvi).

Nell'equazione (3) possiamo portare $\tfrac{1}{2}O_2$ all'altro membro, cambiando il segno + con il segno — (questo non cambia il segno del calore di reazione):

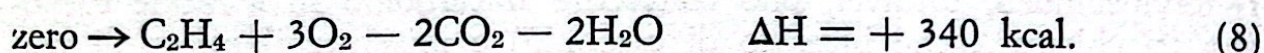
$$H_2 \rightarrow H_2O - \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H = -68 \text{ kcal.} \qquad (4)$$

Ora raddoppiamo le quantità in entrambi i membri, il che raddoppia anche il calore di reazione:

$$2H_2 \rightarrow 2H_2O - O_2 \qquad \Delta H = -136 \text{ kcal.} \qquad (5)$$

Facciamo lo stesso con l'equazione (2) portando O_2 all'altro membro, col segno cambiato, e raddoppiando tutti i termini:

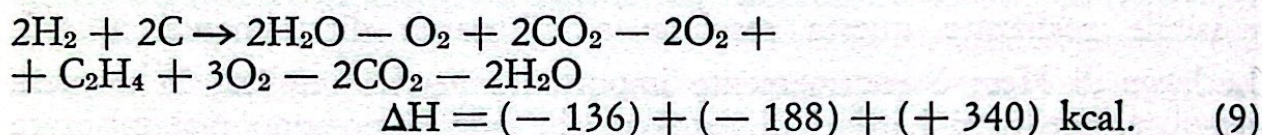
$$2C \rightarrow 2CO_2 - 2O_2 \qquad \Delta H = -188 \text{ kcal.} \qquad (6)$$

Rovesciamo ora l'equazione (1) senza cambiare i segni, e ciò cambia il segno del calore di reazione, secondo la generalizzazione di Lavoisier-Laplace:

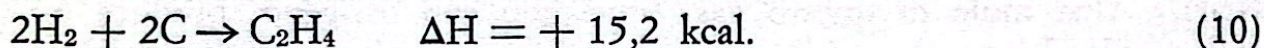
$$2CO_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_4 + 3O_2 \qquad \Delta H = + 340 \text{ kcal.} \qquad (7)$$

In questa equazione portiamo tutto al secondo membro cambiando segno, così che il calore di reazione rimanga positivo:

$$\text{zero} \rightarrow C_2H_4 + 3O_2 - 2CO_2 - 2H_2O \qquad \Delta H = + 340 \text{ kcal.} \qquad (8)$$

(Ho scritto « zero » invece di 0, per non confondere con il simbolo dell'ossigeno).

Il passo successivo consiste nel sommare le equazioni (5), (6), (8) ricordando anche di sommare i calori di reazione:

$$2H_2 + 2C \rightarrow 2H_2O - O_2 + 2CO_2 - 2O_2 +$$
$$+ C_2H_4 + 3O_2 - 2CO_2 - 2H_2O$$
$$\Delta H = (- 136) + (- 188) + (+ 340) \text{ kcal.} \qquad (9)$$

Se esaminate il membro a destra di questa equazione, vedete che si eliminano tutti i termini fuorché C_2H_4, per cui l'equazione diventa semplicemente:

$$2H_2 + 2C \rightarrow C_2H_4 \qquad \Delta H = + 15{,}2 \text{ kcal.} \qquad (10)$$

Abbiamo quindi trovato che, se due moli di idrogeno si potessero far combinare con due moli di carbonio per formare una mole di etilene, occorrerebbero 15,2 chilocalorie per fare avvenire la reazione. In altre parole, l'etilene contiene 15,2 chilocalorie di energia chimica in più dell'idrogeno e del carbonio che lo costituiscono. Oppure, in un altro modo ancora, si può dire che il « calore molare di formazione » dell'etilene è + 15,2 chilocalorie.

Effettivamente non possiamo misurare questo calore direttamente, perché non possiamo combinare carbonio e idrogeno in questo modo per formare etilene, in un singolo processo. Non di meno i chimici sono certi di questo valore. In primo luogo tutte le manipolazioni algebriche sono giustificate dalle leggi della termodinamica, che tutti i chimici accettano. In secondo luogo ogni volta che è possibile verificare questi giochi algebrici con l'esperienza, essi si dimostrano validi.

Per questa ragione i calori di formazione dell'etilene e di molti altri composti sono calcolati teoricamente con piena soddisfazione dei chimici, e il fatto che essi non possano mai essere verificati sperimentalmente non preoccupa nessuno.

Capitolo 9

Il verso di reazione

La « legge di Hess » è una espressione del primo principio della termodinamica applicato alle reazioni chimiche, ma ora dobbiamo andare oltre. Poiché in uno dei capitoli precedenti iniziai il tentativo di definire la vita in termini di entropia, e poiché sospettiamo che la vita sia simile, almeno in qualche modo, alla combustione, e quindi coinvolga energia chimica, noi dobbiamo tentare di capire proprio in che modo il secondo principio si può applicare alle reazioni chimiche.

Sappiamo già che, nel caso dell'energia meccanica, il secondo principio richiede che gli oggetti si muovano spontaneamente da una posizione ad alta energia potenziale (potremmo chiamarlo « potenziale gravitazionale » *) verso una bassa energia, e non al contrario, per cui l'acqua scorre verso valle e non verso monte. Nel caso dell'energia termica, la seconda legge richiede che il calore fluisca spontaneamente da uno stato di temperatura maggiore (o « potenziale termico »), ad uno di temperatura inferiore, e non al contrario, per cui il calore fluirà dai corpi caldi a quelli freddi e non da quelli freddi a quelli caldi. Per analogia, allora, sembra che le reazioni chimiche dovrebbero svolgersi in modo tale da far passare le sostanze da uno stato ad alto potenziale chimico ad uno a basso potenziale chimico, e non viceversa.

La questione ora è: cosa potrebbe essere il potenziale chimico, e come potremmo misurarlo?

Berthelot, che ho ricordato nel capitolo precedente per le sue numerose misurazioni di calori di reazione, pensava che la risposta fosse in quelle stesse misure. Era convinto che fossero spontanee le reazioni che portavano ad una diminuzione di energia chimica e quindi ad una emissione

* Nel caso specifico di energia gravitazionale (*N.d.T.*).

di calore; quelle in cui, in altre parole, ΔH era negativo. D'altra parte una reazione in cui l'energia chimica aumentasse e in cui, quindi, venisse sottratto calore all'intorno (ΔH positivo), *non* sarebbe proceduta spontaneamente.

Berthelot chiamò « esotermiche » (dal greco « calore fuori ») le reazioni con ΔH negativo, le quali quindi liberavano calore all'intorno, ed « endotermiche » (dal greco « calore dentro ») quelle con ΔH positivo, le quali sottraevano calore all'ambiente circostante. Ciò che Berthelot affermava era dunque che solo le reazioni esotermiche fossero spontanee.

Ci sono molti esempi che indicherebbero valida questa generalizzazione. Una miscela di idrogeno e ossigeno, una volta incendiata si combinerà rapidamente, e anche esplosivamente, in acqua, e questa è una reazione esotermica. D'altra parte l'acqua può starsene per un'eternità senza mostrare alcuna particolare tendenza a scindersi in idrogeno e ossigeno; un processo che, se avvenisse, sarebbe endotermico, ma questo equivale a dire che l'acqua potrebbe scorrere verso monte se la si pompasse e cioè potrebbe scindersi se fosse riscaldata convenientemente.

Senz'altro voi potreste osservare che anche una miscela di idrogeno e ossigeno se ne starebbe per sempre senza mostrare alcuna tendenza a combinarsi, se non venisse anch'essa sottoposta al calore. C'è però una differenza. Una volta che la miscela sia accesa con una piccola somministrazione di calore, la reazione può procedere per proprio conto, senza ulteriori interventi, per un tempo indefinito. Se invece, la somministrazione di un intenso calore, o di una corrente elettrica, inizia la decomposizione dell'acqua, la sua interruzione, in un qualsiasi istante, provoca un improvviso arresto della decomposizione.

L'unione esotermica dell'idrogeno e dell'ossigeno, insomma, si può far procedere spontaneamente, mentre non può esserlo la decomposizione, endotermica, dell'acqua.

Sfortunatamente per Berthelot, però, questo è un caso di generalizzazione semplicemente non abbastanza generale. Tutti i tipi di reazioni esotermiche procedono spontaneamente, ma pure alcune reazioni endotermiche procedono spontaneamente. Gli esempi più significativi comprendono la soluzione di certe sostanze nell'acqua. Il nitrato di ammonio si scioglie spontaneamente in acqua, anche se il ΔH è positivo. C'è acquisto di energia chimica con sottrazione di calore dall'acqua, che può anche diventare gelida. Non importa quanti siano i casi che contraddicono la generalizzazione di Berthelot, poiché una sola eccezione è sufficiente a negarne la validità.

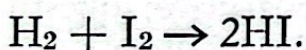
Ma in realtà l'insufficienza della generalizzazione di Berthelot non è messa in luce semplicemente da poche eccezioni. Ci sono obiezioni più

sottili al riguardo, e tutto ciò ci conduce al concetto di « equilibrio chimico ».

Nelle reazioni di maggiore interesse per i termochimici, quelle associate con la combustione, il processo sembra svolgersi sempre in un unico verso. Per esempio, il carbonio e l'ossigeno si combinano completamente per formare biossido di carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno per formare acqua; composti contenenti carbonio e idrogeno si combinano con ossigeno per dare sia acqua che biossido di carbonio. In nessun caso l'acqua si dissocierà apprezzabilmente in idrogeno e ossigeno, né il biossido per dare etilene o qualsiasi altro idrocarburo. Tali reazioni « a senso unico » sono dette « irreversibili ».

Questo, tuttavia, non è sempre il caso per tutte le reazioni chimiche. Un esempio è dato da idrogeno e iodio. Lo iodio a temperatura ordinaria è un solido di colore grigio-ardesia, ma con un moderato riscaldamento libera vapori violetti, e sopra i 184°C è già allo stato di vapore. Nello stato gassoso lo iodio consiste di molecole biatomiche (I_2).

Se, allora, ad una temperatura, diciamo, di 445°C, si mescolano idrogeno e iodio essi si combinano in ioduro di idrogeno (o acido iodidrico), HI:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI.$$

Non tutto l'idrogeno e lo iodio si combina, tuttavia. Non importa quanto tempo si lascino insieme; resta sempre un po' di idrogeno e un po' di iodio.

Se, d'altra parte, si riscalda un campione di ioduro puro a 445°C, esso si decompone in idrogeno e iodio:

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2.$$

Anche qui, però, indipendentemente dal tempo, resta sempre un po' di ioduro non dissociato. In realtà, sia che partiate con idrogeno e iodio, che con ioduro di idrogeno, finite sempre nella stessa situazione: circa l'80 per cento d'idrogeno e di iodio nella forma combinata HI, circa il 20 per cento in forma libera. Una tale reazione, che può procedere in entrambi i sensi, è « reversibile ».

Apparentemente accade questo: idrogeno e iodio mescolati ad alta temperatura si combinano rapidamente e formano lo ioduro di idrogeno. Lo ioduro che si forma tende a sua volta a dissociarsi a quella temperatura, ma inizialmente c'è tanto idrogeno e iodio a combinarsi, e tanto poco ioduro a dissociarsi, che il primo effetto è predominante, e si accumula ioduro di idrogeno.

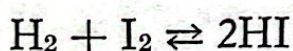
Quanto più lo ioduro si accumula, però, tante più molecole si dissociano, mentre la miscela di idrogeno e iodio non ancora combinati va diminuendo in quantità e quindi la formazione di ioduro rallenta. Poiché

la dissociazione aumenta, e la combinazione diminuisce d'intensità, esisterà una situazione in cui i due processi si trovano in equilibrio. Questo punto è raggiunto nelle condizioni del nostro esperimento (cioè, in particolare, a quella temperatura, *N.d.T.*), quando l'80 per cento di idrogeno e iodio sono combinati. Null'altro sembra accadere in seguito, *non* perché non avvenga nulla, ma perché si stanno svolgendo due processi contrari con la stessa intensità.

Supponete ora di cominciare con ioduro di idrogeno (*figura 11*). Una parte comincia a dissociarsi subito; mentre si accumulano idrogeno e iodio per effetto della dissociazione, si manifesta una tendenza a ricombinarsi, la cui rapidità aumenta con l'accumularsi dei due gas. Parallelamente, col diminuire del numero di molecole di ioduro attraverso la dissociazione, la velocità con cui le rimanenti si dissociano deve diminuire *. Di nuovo si arriva ad un punto d'equilibrio che, dimostra l'esperienza, è lo stesso di prima.

Quando due reazioni opposte sono uguali in velocità, sicché in totale non c'è più alcun cambiamento, la situazione è detta di « equilibrio chimico ». La parola equilibrio può suggerire l'immagine di una bilancia che rimane a livello e immobile sotto l'azione di forze bilanciate; questo è in realtà un « equilibrio statico ». L'equilibrio chimico, invece, non è statico; due reazioni opposte si stanno svolgendo rapidamente, ma si annullano l'una con l'altra. Questo è un « equilibrio dinamico ».

Per indicare una situazione di equilibrio chimico, l'equazione si scrive con due frecce opposte, le quali significano che la reazione avviene nei due sensi:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$$

e così per qualsiasi altra reazione all'equilibrio.

Il punto cruciale è questo: ogni reazione ha, in determinate condizioni, un particolare valore di ΔH. La reazione inversa, nelle stesse condizioni, ha lo stesso ΔH, col segno opposto, secondo la generalizzazione di Lavoisier-Laplace, e, cosa più importante, secondo il primo principio della termodinamica. Una *qualsiasi* reazione reversibile, perciò, se svolta in un verso è esotermica, nel verso opposto è endotermica. Nel caso dell'idrogeno, iodio e ioduro, la dissociazione dello ioduro di idrogeno in idrogeno e iodio è esotermica con ΔH pari a $-$ 6,0 chilocalorie. Ne segue che la combinazione di idrogeno e iodio in ioduro di idrogeno è endotermica con ΔH pari a $+$ 6,0 chilocalorie.

Se l'idea di Berthelot, secondo cui sarebbero spontanee solo le reazioni

* I termini « rapidità » o, « velocità » di reazione indicano evidentemente il numero di eventi (dissociazioni, combinazioni, ecc.) che si verificano nell'unità di tempo (*N.d.T.*).

$H_2 + I_2 - 0\%$
$HI - 100\%$

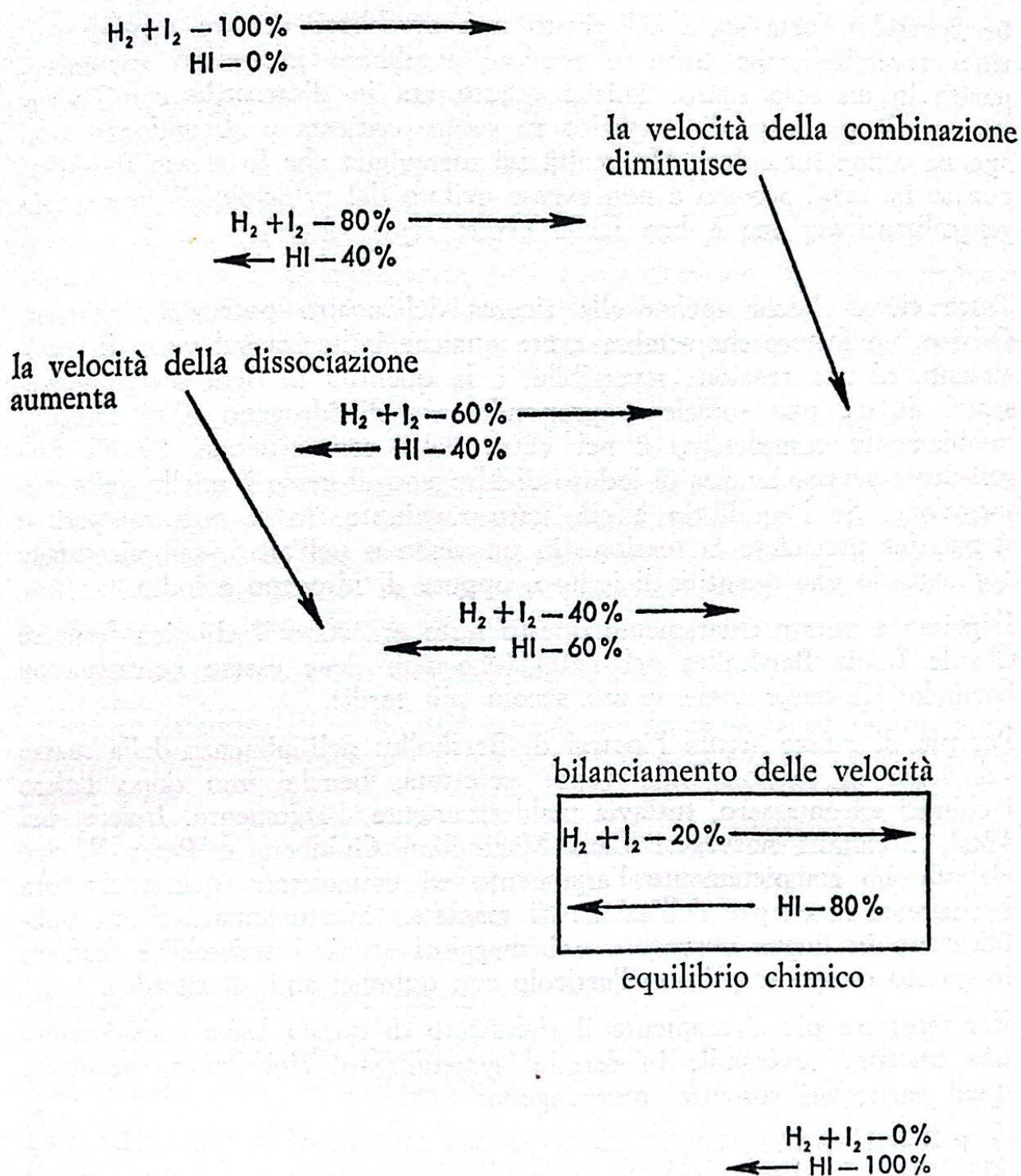



Fig. 11. La relazione fra la velocità di reazione e l'equilibrio chimico.

esotermiche, fosse valida, lo ioduro di idrogeno lasciato a sé si dissocierebbe senza più riformarsi, il che sarebbe in contrasto con la osservazione sperimentale. Lo ioduro di idrogeno si forma di nuovo spontaneamente; nel caso citato si forma in realtà in misura anche maggiore di quanto si dissoci.

Se Berthelot fosse stato nel giusto non avrebbero dovuto esistere reazioni reversibili, ma tutte le reazioni avrebbero proceduto spontaneamente in un solo senso. Poiché questo era in disaccordo con l'osservazione, la proposta di Berthelot fu subito criticata e abbandonata non appena venne formulata. (In realtà mi meraviglia che lo stesso Berthelot non se ne fosse accorto e non avesse evitato dal principio di fare quella generalizzazione; ma è ben facile essere saggi, dopo).

Tutto ciò ci lascia ancora alla ricerca del nostro potenziale chimico. Orbene, un fattore che sembra avere qualche influenza sul verso di svolgimento di una reazione reversibile, è la quantità di ogni sostanza presente. Se c'è una sufficiente preponderanza di idrogeno e di iodio il cambiamento complessivo è nel verso della combinazione. Se c'è una sufficiente preponderanza di ioduro di idrogeno, il verso è quello della dissociazione. Se l'equilibrio è già stato raggiunto, lo si può rompere e si può far procedere la reazione in un verso o nell'altro, semplicemente aggiungendo una quantità di ioduro, oppure di idrogeno e iodio.

Il primo a notare chiaramente questo fatto era stato il chimico francese Claude Louis Berthollet nel 1803 (che non deve essere confuso con Berthelot, il quale visse mezzo secolo più tardi).

Per più di mezzo secolo l'ipotesi di Berthollet dell'influenza della massa sul verso di reazione non venne accettata, benché uno dopo l'altro i chimici affrontassero, tuttavia maldestramente, l'argomento. Invece, nel 1863, i chimici norvegesi Cato Maximilian Guldberg e Peter Waage elaborarono completamente l'argomento ed enunciarono quella che ora è chiamata la « legge dell'azione di massa ». (Sfortunatamente essi pubblicarono in lingua norvegese e i maggiori studiosi tedeschi e francesi in questo campo scoprirono l'articolo con quindici anni di ritardo).

Per mostrare più chiaramente il significato di questa legge consideriamo una reazione reversibile in termini generalizzati, cioè senza specificare quali particolari sostanze intervengano:

$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

Se pensiamo alla reazione che si svolge verso destra, diciamo che le sostanze A e B si combinano per formare C e D. Ma per fare ciò esse devono, per così dire, incontrarsi. Maggiore è la quantità presente di ambedue le sostanze, più è facile che esse si incontrino, e più veloce procede la combinazione. Non è, tuttavia, la quantità totale che ha importanza, ma la quantità presente in un determinato volume; essa viene chiamata « concentrazione ». (Come analogia, una ragazza con progetti matrimoniali può trovare più uomini in tutta la campagna del Nevada piuttosto che nella città di Holyoke, nel Massachusetts. Ma nel

Nevada essi sono molto dispersi, mentre a Holyoke la concentrazione è maggiore e quindi maggiori sono le probabilità di incontrarli).

Se la concentrazione di A viene raddoppiata, il numero di incontri fra A e B raddoppia, e quindi raddoppia la velocità della combinazione. Lo stesso accade se si raddoppia la concentrazione di B. Se si raddoppiano ambedue le concentrazioni di A e B, il numero di incontri e quindi la velocità di reazione aumenta di quattro volte. La velocità della combinazione, allora, è proporzionale alla concentrazione di A moltiplicata per la concentrazione di B. Si usa indicare la concentrazione di una sostanza scrivendone il simbolo fra parentesi quadre, sicché possiamo scrivere:

velocità di reazione verso destra $\sim$ [A] [B].

Ora, ogni volta che una quantità, x, è proporzionale a un'altra quantità, y, la proporzionalità può essere espressa con una eguaglianza se y viene moltiplicata per un valore fisso, k, chiamato « costante di proporzionalità ». In altre parole, se è $x \sim y$ è anche $x = ky$.
La nostra equazione, allora, si scrive:

velocità di reazione verso destra = k [A] [B].

Il valore effettivo di k in una particolare reazione deve essere determinato sperimentalmente, ma a noi ora serve solo sapere che è un certo valore fisso.

Se poi consideriamo la reazione verso sinistra, che è l'inversa di quella verso destra, vediamo che essa comporta la combinazione di C e D in A e B. Con lo stesso ragionamento di prima, la velocità di questa reazione dipenderà dalla concentrazione di C e D:

velocità di reazione verso sinistra = k' [C] [D]

ove k' rappresenta un'altra costante di proporzionalità, presumibilmente diversa dalla prima, e quindi distinta da essa con il segno (').

Ora, all'equilibrio, le reazioni hanno eguale velocità in ambedue i sensi (questa condizione di equilibrio dinamico fu chiarita per primo dal chimico inglese Alexander William Williamson nel 1850), per cui, *all'equilibrio*, sarà:

$$k\,[A]\,[B] = k'\,[C]\,[D]$$

da cui:

$$\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = k/k'.$$

Poiché sia k che k′ sono costanti, il loro rapporto è ancora una costante, che possiamo chiamare K. Così:

$$\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} = K$$

e K è chiamata « costante di equilibrio »; il suo valore fissa le condizioni di concentrazione che devono stabilirsi all'equilibrio.

Supponete, per esempio, che all'equilibrio venga aggiunta un poco di sostanza C. In questo caso il numeratore della frazione, [C] [D] aumenta e, affinché K rimanga costante, anche il denominatore [A] [B] deve aumentare. Il solo modo perché ciò avvenga è che una piccola quantità delle sostanze C e D si combini per dare una piccola quantità di A e B. Questo significa che il valore di [C] [D] scende mentre quello di [A] [B] sale, finché il loro rapporto torna al valore di K, cioè all'equilibrio. Lo stesso accadrebbe se si aggiungesse un poco di sostanza D invece che C.

Potete individuare da soli cosa accadrebbe aggiungendo o togliendo un poco di A o di B o di ambedue o togliendo un poco di C o D o di ambedue, alla massa di reazione.

Per riassumere e per darvi la risposta, l'effetto della legge di azione di massa è di stabilire che nella reazione reversibile:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

la reazione è spostata verso destra se si aggiunge una quantità di A o B o se si sottrae di C o D, mentre è spostata verso sinistra se si aggiunge una quantità di C o D o si sottrae di A o B.

(Nel 1901 il chimico americano Gilbert Newton Lewis modificò la legge d'azione di massa dimostrando che non era realmente la concentrazione delle sostanze ciò che determinava l'andamento di una reazione reversibile, ma piuttosto una quantità da lui chiamata « attività » di quelle sostanze. Questa « attività » dipendeva dalla concentrazione e spesso era molto vicina ad essa in valore, soprattutto a concentrazioni basse. Questa precisazione, tuttavia, non ci interesserà più oltre, anche se era bene esserne al corrente).

Questo comportamento delle reazioni reversibili in relazione ai cambiamenti di concentrazione fu incluso in una ancor più vasta generalizzazione nel 1888 quando il chimico francese Henry Louis Le Châtelier stabilì che: in ogni sistema all'equilibrio, qualunque cambiamento provoca uno spostamento dell'equilibrio nel verso in cui tende ad annullare parzialmente il cambiamento stesso. Questa generalizzazione è chiamata « principio di Le Châtelier ».

In altre parole, se quantità A o B vengono aggiunte alla miscela della reazione reversibile che abbiamo considerato, l'equilibrio si sposta nella direzione in cui A e B vengono in parte impiegate. Più generalmente, se una miscela all'equilibrio viene riscaldata l'equilibrio si sposta nel verso in cui parte del calore viene assorbita, cioè nel verso endotermico. Similmente, se la si raffredda, l'equilibrio si sposta nel verso esotermico. (Solo da questo noi possiamo predire che riscaldando la miscela di idrogeno, iodio e ioduro, si ottiene la formazione di altro ioduro di idrogeno, mentre, raffreddando, la reazione procede nel verso opposto). Ancora, un aumento di pressione provoca uno spostamento nel verso della reazione che comporta una diminuzione di volume.

In realtà è possibile vedere nel principio di Le Châtelier una validità universale, applicabile anche al comportamento umano. Comunemente l'uomo mantiene una sorta di equilibrio fra le entrate e le spese, per cui né i risparmi, né i debiti si accumulano in misura troppo grande.

Se egli riceve un aumento di stipendio, o la eredità di uno zio, il suo tenore di vita generalmente aumenta, in modo che parzialmente annulla la maggiore entrata. Se invece gli riducono lo stipendio, oppure perde il posto, egli comincia ad economizzare, decurtando le spese e reagendo così, in parte, alla riduzione delle entrate.

Dopo che la legge dell'azione di massa fu stabilita e accettata, era necessario connetterla con le leggi della termodinamica per dimostrare chiaramente che l'energia chimica seguiva le stesse leggi delle altre forme di energia.

Già nel 1869 un chimico tedesco, August Friedrich Horstmann applicò le conoscenze di termodinamica alla decomposizione di un composto chiamato cloruro di ammonio, e altri chimici negli anni milleottocentosettanta e ottanta trattarono lo stesso problema.

Il lavoro più importante fu compiuto da un chimico teorico americano, Josiah Willard Gibbs. Nel 1876 e 1878, Gibbs lavorando a Yale pubblicò articoli su « Transactions of the Connecticut Academy of Sciences » nei quali esponeva come aveva applicato le leggi della termodinamica alle reazioni chimiche, molto dettagliatamente. Dimostrava che la legge d'azione di massa era una conseguenza inevitabile dei princìpi termodinamici. Il procedimento, in effetti, era così completo che il campo d'interesse dell'energia chimica non era più semplicemente la « termodinamica », ma poteva considerarsi « termodinamica chimica ». Per sfortuna di Gibbs, a quei tempi le maggiori correnti del pensiero scientifico teorico erano in Europa, e gli scienziati americani erano presi in scarsa considerazione. Poiché le pubblicazioni scientifiche americane non erano lette attenta-

mente, il lavoro di Gibbs rimase sconosciuto per circa venti anni agli studiosi europei.

Negli anni 90, infine, lo stesso Le Châtelier tradusse in francese gli articoli di Gibbs, mentre il chimico tedesco Wilhelm Ostwald li traduceva in tedesco. Allora, e solo allora, Gibbs ebbe il riconoscimento che meritava.

A quel tempo Helmholtz (il cui nome è già legato al primo principio della termodinamica) e il chimico olandese Jacobus Hendricus van't Hoff avevano stabilito indipendentemente i princìpi della termodinamica chimica, ma venne riconosciuta egualmente la priorità di Gibbs. Nel 1901 Gibbs ottenne il riconoscimento ufficiale in Europa, e gli fu assegnata la medaglia Copley della Royal Society di Londra; non era certo troppo presto, poiché Gibbs moriva nel 1903.

La trattazione di Gibbs era essenzialmente imperniata sul principio che in ogni reazione chimica spontanea l'entropia deve aumentare, come deve avvenire in ogni processo che coinvolga energia. Poiché l'energia totale in gioco non poteva cambiare, e poiché l'aumento di entropia era un mezzo per misurare l'energia che non poteva essere convertita in lavoro utile, allora l'energia che *poteva* essere convertita in lavoro utile doveva diminuire.

L'energia disponibile per la conversione in lavoro utile, nel corso di una reazione chimica, differisce a seconda che la reazione avvenga a pressione costante o a volume costante. Come ho spiegato nel capitolo precedente, i sistemi che più da vicino riproducono la realtà sono quelli a pressione costante. La quantità di energia che può essere convertita in lavoro utile nel corso di una reazione a pressione costante è chiamata, in onore di Gibbs, « funzione di Gibbs ». Intorno al 1920 Lewis introdusse la denominazione « energia libera », che fu adottata. Il risultato di questa doppia denominazione è che si usano due diversi simboli. L'energia libera è a volte indicata con F (da: free energy, energia libera) e a volte con G (Gibbs). Poiché ormai comunemente la si chiama energia libera preferisco usare il simbolo F.

Gibbs mostrò che in ogni reazione, ad una data temperatura T, esisteva una relazione semplice fra la variazione del contenuto di calore ΔH, dell'energia libera ΔF, e dell'entropia ΔS. Essa è:

$$\Delta H = \Delta F + T\Delta S$$

In termodinamica la temperatura è sempre data in gradi della scala assoluta di Kelvin (vedi cap. 4) nella quale non esistono temperature al disotto dello zero, e quindi T è sempre positiva. Per la seconda legge della termodinamica sappiamo che in ogni reazione spontanea l'entropia deve aumentare, e quindi ΔS è positivo. In conclusione, $T\Delta S$ è una quantità positiva.

D'altra parte, secondo il ragionamento di Gibbs, l'energia libera diminuisce sempre, in ogni reazione spontanea, per cui ΔF deve essere negativo. Come vedete, allora, il valore di ΔH è somma di un numero positivo e di uno negativo, dei quali la termodinamica ci fornisce solo il segno ma non la grandezza. Se ΔF, negativo, è in valore assoluto più grande di $T\Delta S$, positivo, (che è il caso più frequente) la somma è negativa e la reazione è esotermica. Se invece è più grande $T\Delta S$ (come a volte accade) la somma è positiva e la reazione è endotermica.

In ambedue i casi, esotermico ed endotermico, tuttavia, l'entropia aumenta e l'energia libera diminuisce, e la reazione è spontanea.

Dobbiamo allora considerare non il calore che può venire assorbito o ceduto, ma l'energia libera. Una reazione si avvierà sempre nel verso di energia libera minore, allo stesso modo che il calore va verso il punto più freddo, e un oggetto rotolando scende verso valle.

Gibbs andò oltre, dimostrando che l'energia libera presente in una sostanza variava in qualche misura con la sua concentrazione. Variando le concentrazioni delle sostanze era possibile variare l'entità del cambiamento d'energia libera, così che poteva diventare negativo, quando una reazione procedeva in un verso, mentre era già risultato negativo quando la reazione si era svolta nel senso contrario. Questo spiegava perché una reazione reversibile potesse essere spostata aggiungendo componenti del sistema. Era come se una sfera in equilibrio su un piano perfettamente liscio ed orizzontale fosse stata fatta rotolare in un senso o nell'altro semplicemente inclinando un poco il piano.

Gibbs ricavò un'espressione che combinava energia libera e concentrazione, e chiamò « potenziale chimico » la grandezza così rappresentata. È qui finalmente il risultato che abbiamo cercato in questo capitolo: ogni reazione procede nel verso in cui diminuisce il potenziale chimico del sistema, così come è stato definito da Gibbs.

Capitolo 10

Le reazioni dal punto di vista elettrico

Nel considerare gli effetti delle variazioni d'energia libera nei sistemi chimici, si può semplificare le cose se si paragona il processo di una reazione chimica al moto di un corpo in un campo gravitazionale. È ragionevole farlo, dal momento che il risultato del precedente capitolo è stato proprio di stabilire che le reazioni chimiche procedono rispondendo al potenziale chimico come i corpi cadono rispondendo al potenziale gravitazionale. Siamo, inoltre, tanto abituati a considerare il moto di caduta dei gravi, che rappresentiamo con naturalezza tutto ciò che ci è possibile in questa forma.

Considerate, per esempio, la combinazione di idrogeno e ossigeno in acqua. La miscela idrogeno-ossigeno, così come l'acqua, ha un certo contenuto di energia libera per mole (energia libera molare). Possiamo dire con sicurezza, proprio perché sappiamo che idrogeno e ossigeno si combinano violentemente al minimo innesco, che il contenuto d'energia libera nella miscela idrogeno-ossigeno è più alto che nell'acqua da essa formata. Possiamo descrivere questo fatto in forma matematica (senza tuttavia fare uso di valori effettivi), come nel diagramma di figura 12. Il punto A rappresenta l'energia libera di una miscela pura, di idrogeno e ossigeno, e il punto B (considerevolmente più basso nella scala) rappresenta l'energia libera dell'acqua pura formata dalla *totale* combinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno.

In questo sistema chiuso che noi immaginiamo, una sempre maggiore quantità di acqua sostituisce l'idrogeno e l'ossigeno, a mano a mano che questi si combinano. Parallelamente, una miscela ad alta energia libera viene sostituita da un composto a bassa energia libera, sicché l'energia libera del sistema decresce continuamente.
Il modo più semplice per rappresentare questo fenomeno è di tracciare la linea retta da A a B nel diagramma. La situazione si può paragonare

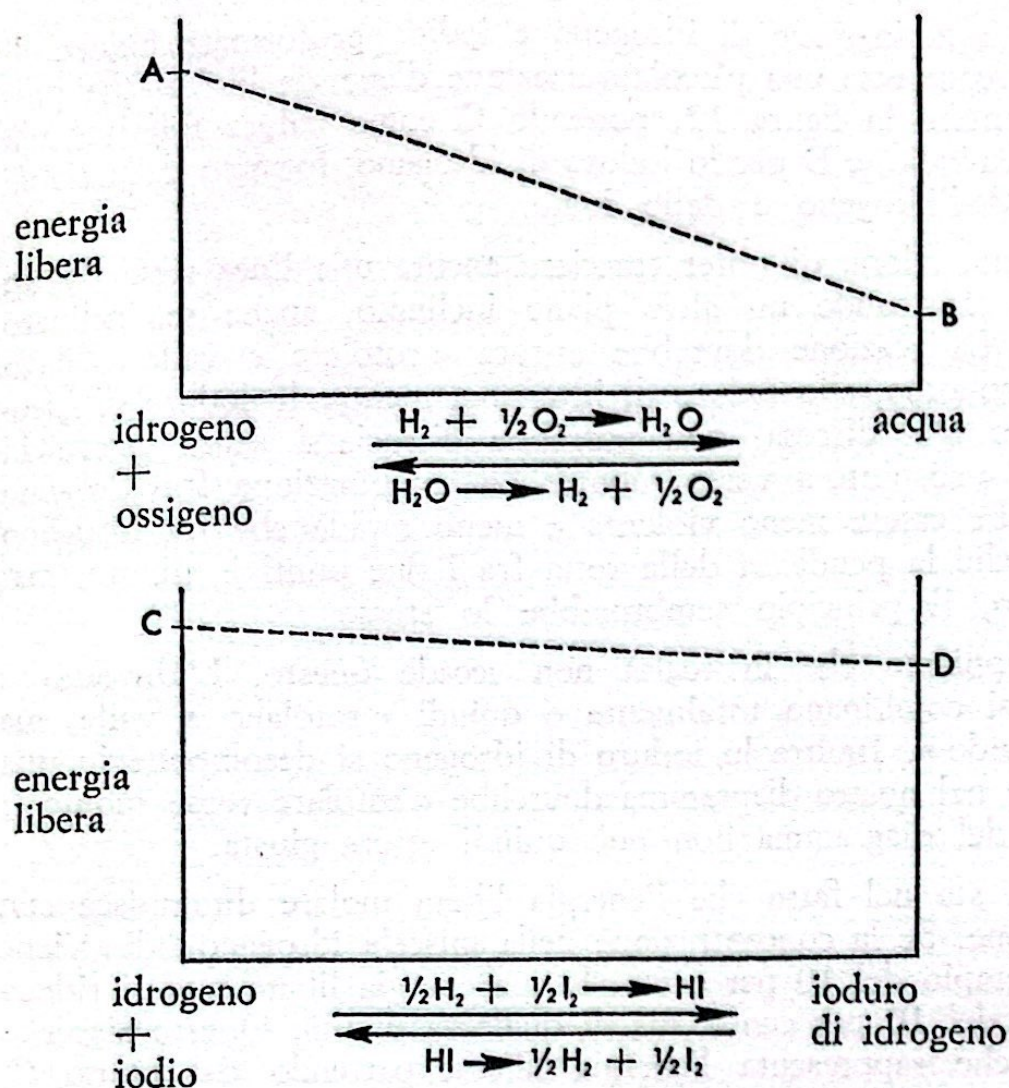



Fig. 12. Variazione di energia libera nella formazione di acqua (sopra) e di ioduro di idrogeno (sotto).

così a quella di un piano inclinato, e la nostra comune esperienza sul moto spontaneo ci suggerisce inevitabilmente quale è il verso della reazione. La combinazione di idrogeno e ossigeno in acqua è un processo che « rotola a valle » partendo da un certo valore dell'energia libera. La reazione inversa, cioè la decomposizione dell'acqua richiede un intervento energetico per « risalire verso monte ».

Certamente, la linea retta che ho disegnato sarebbe vera se l'energia libera molare dell'idrogeno e dell'ossigeno non combinasse con la concentrazione. In realtà, essa cambia un poco con la concentrazione, per cui la linea non è in realtà una retta. In questo caso particolare l'effetto è abbastanza piccolo da poter essere ignorato, ma in reazioni in cui la variazione di energia libera è molto più piccola che nella combinazione di idrogeno e ossigeno, l'effetto diviene senz'altro importante.

Considerate la combinazione di idrogeno e iodio per formare ioduro di idrogeno. Essa comporta una piccola variazione d'energia libera, che possiamo rappresentare in figura 12, ponendo C come valore relativo alla miscela idrogeno-iodio, e D per lo ioduro di idrogeno, formato dalla *totale* combinazione dell'idrogeno e dello iodio.

Noi penseremmo, allora, di poter tracciare ancora una linea retta da un punto all'altro, formando un altro piano inclinato, anche se inclinato solo di poco. La reazione dovrebbe ancora « rotolare a valle », dalla miscela idrogeno-iodio, allo ioduro di idrogeno, mentre lo ioduro di idrogeno, in fondo alla discesa, non potrebbe dissociarsi senza essere in qualche modo « sospinto » verso monte. La combinazione fra idrogeno e iodio potrebbe essere meno violenta e meno rapida che fra idrogeno e ossigeno perché la pendenza della retta fra i due punti è minore, ma, a parte questo, il principio sembrerebbe lo stesso.

Noi invece sappiamo che in realtà non accade questo. L'idrogeno e lo iodio non si combinano totalmente e quindi « rotolano a valle, ma non fino in fondo ». Inoltre lo ioduro di idrogeno si decompone in una certa misura, e nel nostro diagramma dovrebbe « rotolare verso monte »; la linea retta del diagramma non può quindi essere giusta.

La spiegazione sta nel fatto che l'energia libera molare diminuisce con la concentrazione. Se la concentrazione della miscela idrogeno-iodio viene ridotta per esempio del 10 per cento, la sua energia libera non si riduce semplicemente del 10 per cento, ma di qualcosa di più. Questo significa che la linea che rappresenta l'energia libera, partendo dal punto C, scende al di sotto del cammino segnato dalla linea retta.

Lo stesso vale per lo ioduro di idrogeno. Quando se ne dissocia un poco, quello che resta possiede un'energia libera inferiore a ciò che ci si aspetterebbe. La curva dell'energia libera, partendo da D scende ancora al di sotto della linea retta.

In conclusione la curva dell'energia libera dovrebbe avere un poco la forma di un'amaca, come si vede in figura 13; essa rappresenterebbe in gran parte un'energia libera totale inferiore a quella di *ambedue* gli estremi.

Questo fatto deve essere messo bene in evidenza. Poiché l'energia libera molare varia con la concentrazione, l'energia libera di una data reazione non raggiunge il valore minimo ad uno degli estremi, cioè all'esaurimento della reazione, in un verso o nel verso opposto. Essa, invece, raggiunge il minimo in qualche punto intermedio ove la diminuita concentrazione di tutti i componenti contribuisce ad abbassarne il valore.

Di conseguenza la reazione si arresta nel punto di minima energia libera, che è il punto di equilibrio. Ciò che è più importante, la reazione si

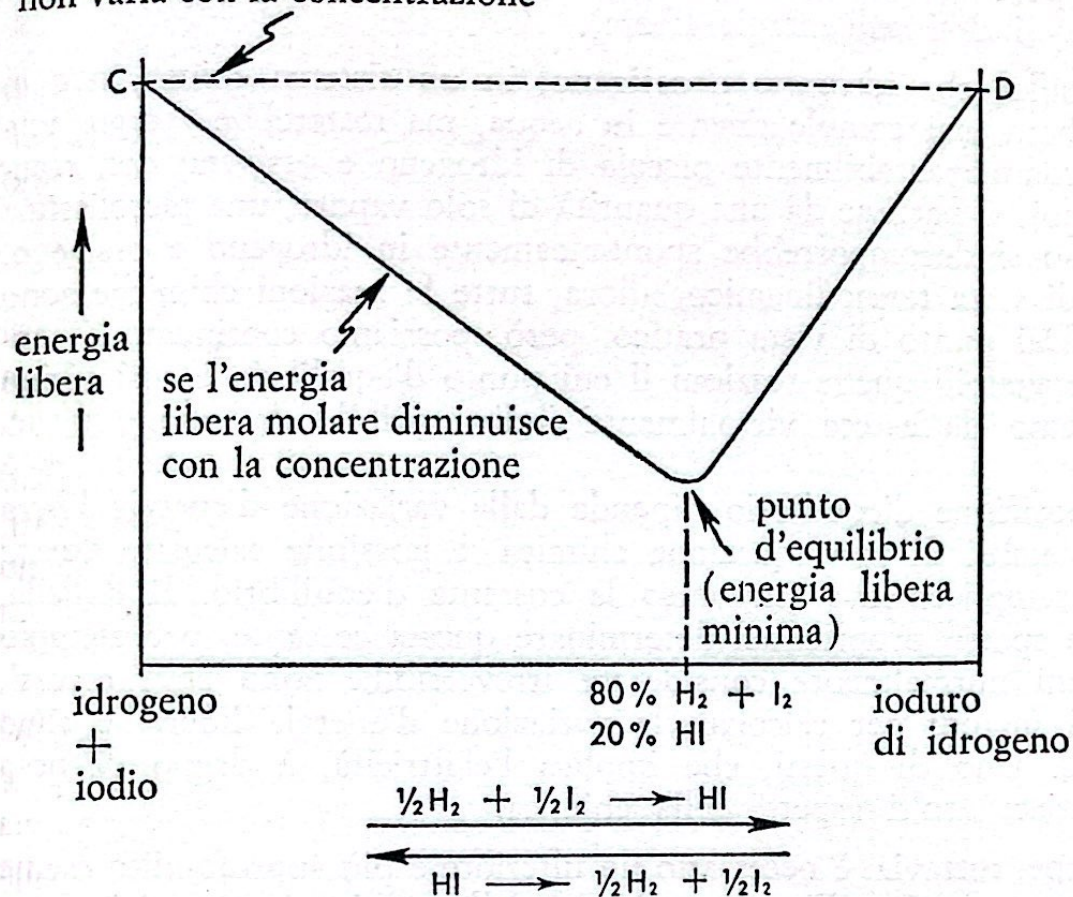



Fig. 13. Variazione d'energia libera ed equilibrio.

arresta in quello stesso punto intermedio, sia che inizi da un estremo (con una miscela pura di idrogeno e iodio), che dall'altro (con puro ioduro di idrogeno).

L'analogia col moto dei gravi comporta, ora, non più uno ma due piani inclinati, o per essere ancor più fantasiosi, i pendii di due alture con una valle in mezzo. Se una palla fosse lasciata libera nel punto C, rotolerebbe fino al punto più basso nella valle, e lo stesso farebbe se fosse abbandonata dal punto D.

La posizione d'equilibrio è tanto più vicina al punto medio fra i due estremi, quanto minore è la variazione d'energia libera fra essi. Se la variazione è grande, invece, il punto d'equilibrio si sposta notevolmente verso l'estremo ad energia libera minore.

Nel caso della combinazione di idrogeno e ossigeno, l'equilibrio si sposta nel verso dell'acqua in tale misura, che la differenza fra il punto d'equilibrio e il punto di completa combinazione in acqua è praticamente irrilevante.

Questo punto d'equilibrio ha una energia libera minore che per l'acqua, ma di così poco che la differenza non si può misurare (anche se si può calcolare con i dati sull'energia libera).

Questo significa che idrogeno e ossigeno, in un sistema chiuso, non si combinerebbero mai completamente in acqua, ma resterebbe sempre una quantità incommensurabilmente piccola di idrogeno e ossigeno non combinati. Se, poi, si partisse da una quantità di solo vapore, una piccolissima parte di esso si decomporrebbe spontaneamente in idrogeno e ossigeno. Dal punto di vista termodinamico, allora, tutte le reazioni chimiche sono reversibili. Dal punto di vista pratico, però, possiamo continuare a considerare irreversibili quelle reazioni il cui punto d'equilibrio è così vicino ad un estremo da essere virtualmente indistinguibile da esso.

Poiché la posizione d'equilibrio dipende dalla variazione d'energia libera fra i due membri di una equazione chimica, è possibile calcolare questa variazione, semplicemente attraverso la costante d'equilibrio. Il difficile, tuttavia, sta spesso proprio nel determinare questa costante, per esempio nelle reazioni normalmente considerate irreversibili. Sono stati cercati, perciò, altri metodi per calcolare la variazione d'energia libera, e sono stati trovati. Uno di questi, che implica l'elettricità, è degno di nota poiché chiarisce molti aspetti della chimica.

Per discuterne, tuttavia, è necessario un ulteriore e più approfondito esame della struttura atomica. Finora, parlando della teoria cinetica dei gas e delle reazioni chimiche, ho considerato gli atomi come piccole sfere, ma in realtà c'è molto da dire su di essi. Gli atomi sono composti di particelle ancora più piccole: questa scoperta apparve, con grande scalpore nel mondo scientifico, alla fine del secolo scorso.

Ci sono tre principali tipi di particelle « sub-atomiche »: protoni, neutroni ed elettroni. I protoni e i neutroni hanno una massa relativamente grande e sono strettamente raccolti in un piccolo « nucleo atomico », al centro dell'atomo. Essi sono fuori discussione, per quanto riguarda le normali reazioni chimiche, nelle quali non vengono coinvolti.

Tutt'attorno al nucleo stanno gli elettroni, che sono particelle molto piccole e costituiscono il resto dell'atomo. Il numero di elettroni in un atomo è eguale al numero di protoni che stanno nel nucleo di quell'atomo, e questo numero è differente per gli atomi di ciascun elemento. (È chiamato, infatti, « numero atomico »). L'atomo più semplice, quello di idrogeno, contiene soltanto un protone e un elettrone ma gli altri atomi ne contengono di più. Alcuni atomi complessi, creati negli ultimi anni in laboratorio, ne contengono più di cento. Il numero atomico di alcuni fra gli elementi più familiari è dato nella tabella 2, a cui potremo fare riferimento in seguito.

Tabella 2. *Il numero atomico*

Elemento	*Numero atomico*	*Elemento*	*Numero atomico*
Idrogeno (H)	1	Cobalto (Co)	27
Elio (He)	2	Nichel (Ni)	28
Carbonio (C)	6	Rame (Cu)	29
Azoto (N)	7	Zinco (Zn)	30
Ossigeno (O)	8	Argento (Ag)	47
Fluoro (F)	9	Stagno (Sn)	50
Sodio (Na)	11	Iodio (I)	53
Magnesio (Mg)	12	Tungsteno (W)	74
Alluminio (Al)	13	Platino (Pt)	78
Fosforo (P)	15	Oro (Au)	79
Zolfo (S)	16	Mercurio (Hg)	80
Cloro (Cl)	17	Piombo (Pb)	82
Potassio (K)	19	Radio (Ra)	88
Calcio (Ca)	20	Torio (Th)	90
Cromo (Cr)	24	Uranio (U)	92
Manganese (Mn)	25	Plutonio (Pu)	94
Ferro (Fe)	26	Laurenzio (Lw)	103

Tutti i numeri mancanti in questa lista corrispondono pure ad elementi conosciuti: in totale si conoscono oggi 103 elementi.

Orbene, ogni elettrone possiede una « carica elettrica » * fissa, come pure ogni protone (i neutroni non hanno carica, e, benché molto importanti, a causa di ciò non avranno alcun ruolo nella esposizione che segue). La quantità di carica è esattamente la stessa nel protone e nell'elettrone, ma la sua natura è diversa. Questo appare dal fatto che un protone discrimina fra un altro protone e un elettrone: respinge il primo e attrae il secondo. Similmente, un elettrone respinge un altro elettrone e attira un protone.

* Che cosa *sia* la carica di preciso non si sa, ma si può lasciare che di ciò si occupino i filosofi. La carica, qualunque cosa essa sia, è una proprietà che si manifesta con un'attrazione o una repulsione che può essere accuratamente misurata e segue leggi ben determinate. Questo è sufficiente per i fisici.

È stato allora deciso di chiamare, arbitrariamente, negativa la carica dell'elettrone e positiva quella del protone. Un elettrone ha, quindi, carica eguale a -1 e un protone ha carica eguale a $+1$, e in generale si può affermare che « cariche simili si respingono e cariche opposte si attirano ». (È pratico assegnare a ciascuna di queste particelle una carica unitaria, dal momento che, a quanto conosciamo, non esiste carica più piccola, né, forse, può esistere).

Nell'atomo, come ho già detto, il numero di protoni nel nucleo centrale (di nuovo il « numero atomico ») è ordinariamente eguale a quello degli elettroni che stanno intorno, sicché, nel complesso l'atomo è senza carica, o « elettricamente neutro ». Però, mentre i protoni all'interno del nucleo non sono coinvolti negli urti fra gli atomi e fra le molecole, gli elettroni, leggeri ed esposti all'esterno dell'atomo subiscono le conseguenze dirette dell'urto. Le reazioni chimiche comportano sempre cambiamenti di qualche sorta nella distribuzione di elettroni negli atomi che vi prendono parte. Proprio questi cambiamenti nella distribuzione elettronica servono a distinguere una reazione da qualsiasi altro tipo di fenomeni.

Tali cambiamenti possono lasciare invariata, oppure no, la neutralità dell'atomo. Per esempio, due atomi urtandosi possono spartirsi gli elettroni in modo da stabilire una distribuzione elettronica particolarmente stabile (di ciò riparlerò più avanti). Gli elettroni possono rimanere così spartiti solo finché i due atomi restano virtualmente in contatto. Allontanare i due atomi significa rompere un sistema stabile, il che richiede un notevole apporto di energia. In assenza di tale energia gli atomi restano insieme indefinitamente e questa è, in realtà, la base dei legami chimici di cui ho parlato nei capitoli precedenti. Gli atomi, nelle molecole di idrogeno, ossigeno, acqua, anidride carbonica, ioduro di idrogeno, e in molte altre, sono tenuti insieme in virtù degli elettroni che mettono in comune.

Quando gli atomi si dispongono in questo modo, la loro neutralità si conserva.

Accade, però, che alcuni elettroni, negli atomi di certi elementi, siano trattenuti molto debolmente. Per esempio, l'atomo di sodio trattiene l'ultimo dei suoi undici elettroni, il più esterno, con un legame molto debole. In vicinanza di un atomo di cloro (in cui il legame è forte per tutti gli elettroni) quell'elettrone esterno del sodio non viene messo in comune, ma viene trasferito dall'atomo di sodio a quello di cloro.

In seguito a questo spostamento, l'atomo di sodio resta con soli dieci elettroni, cioè con uno in meno di quanti sono necessari per neutralizzare la carica positiva del nucleo che contiene undici protoni. L'atomo di sodio non è più elettricamente neutro, e la sua carica complessiva vale $+1$. D'altra parte, l'atomo di cloro possiede ora un elettrone in più

di quanti occorrano per bilanciare i diciassette protoni del suo nucleo, e quindi ha una carica complessiva eguale a — 1.

Tali atomi, la cui carica è dovuta alla deficienza o all'eccesso di elettroni, sono chiamati « ioni » e, naturalmente, ci sono « ioni positivi » e « ioni negativi ». Essi sono indicati con il simbolo dell'elemento accompagnato da un segno + o — per indicare la carica; abbiamo così lo « ione sodio », Na^+, e lo « ione cloruro », Cl^-. (Spiegare perché si dice « ione cloruro » e non « ione cloro » richiederebbe una digressione sulla storia della terminologia chimica che non trova posto qui. Chiedo ai lettori di accettare questi nomi così come sono).

Alcuni atomi possono perdere due o anche tre elettroni nel corso di una reazione chimica, oppure possono variare il loro comportamento, perdendo due elettroni in certe condizioni, e tre in certe altre condizioni. È anche possibile che un gruppo di atomi, trattenuti insieme dal legame degli elettroni spartiti in comune, perda o acquisti uno o più elettroni.

Gli atomi restano insieme, ma ora possiedono una carica elettrica e costituiscono uno « ione complesso ». Questo non è un argomento che ci occorra trattare in dettaglio; tuttavia, per riferimento, è riportato nella tabella 3 un elenco dei più comuni ioni, anche complessi.

La legge generale di attrazione fra cariche opposte vale anche fra gli ioni. Quando gli ioni sodio e cloruro si formano per il trasferimento di un elettrone dall'atomo di sodio a quello di cloro, essi restano insieme, vincolati dall'attrazione fra la carica positiva dell'uno e quella negativa dell'altro. In questo modo costituiscono il cloruro di sodio, l'ordinario sale da cucina.

Sostanze come il cloruro di sodio non consistono di molecole nello stesso senso che l'anidride carbonica o l'acqua. In un cristallo di cloruro di sodio, un particolare ione sodio non è associato in permanenza con un particolare ione cloruro per formare una distinta particella biatomica. Questo si manifesta più chiaramente quando il cloruro di sodio è in soluzione: qui gli ioni sodio e gli ioni cloruro si muovono quasi liberamente. Vi è certamente una generale attrazione fra ioni positivi e negativi, ma un particolare ione sodio può muoversi senza trascinare con sé un particolare ione cloruro. (In effetti, sotto l'azione di una corrente elettrica i due gruppi di ioni possono essere fatti muovere in direzioni opposte).

Ci sono reazioni chimiche che possono essere meglio interpretate alla luce di questa indipendenza degli ioni, che può essere più semplicemente descritta considerando solo uno ione e trascurando l'altro.

Un esempio si può fare con lo zinco (Zn) e il solfato di rame (la cui molecola è costituita da un atomo di rame — simbolo chimico Cu, dal

Tabella 3. *Ioni*

Positivi		Negativi	
Nome	*Simbolo*	*Nome*	*Simbolo*
Ione idrogeno	H^+	Ione floruro	F^-
sodio	Na^+	cloruro	Cl^-
potassio	K^+	ioduro	I^-
magnesio	Mg^{++}	solfuro	S^{--}
calcio	Ca^{++}	carbonato	CO_3^{--}
zinco	Zn^{++}	nitrato	NO_3^-
rameoso	Cu^+	solfato	SO_4^{--}
rameico	Cu^{++}	fosfato	PO_4^{---}
ferroso	Fe^{++}		
ferrico	Fe^{+++}		
ammonico	NH_4^+		

Quando un atomo o un gruppo di atomi acquista o perde più di un elettrone il simbolo è accompagnato da un equivalente numero di segni + o —. L'atomo di calcio perde due elettroni e diventa così la ione Ca^{++} con carica doppia; il solfato, invece, acquistando due elettroni dà luogo allo ione S^{--}. È anche da tener presente che l'atomo di ferro può perdere sia due che tre elettroni: i due ioni corrispondenti si distinguono fra loro per il nome diverso.

latino « suprum » — uno di zolfo e quattro di ossigeno: $CuSO_4$). Se lo zinco metallico viene aggiunto ad una soluzione di solfuro di rame, si verifica una reazione spontanea nella quale lo zinco va in soluzione, formando il solfato di zinco ($ZnSO_4$), mentre il rame si raccoglie sotto la familiare forma di metallo rossiccio.

Questa reazione si indica normalmente così:

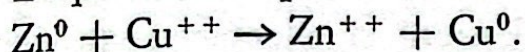
$$Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$$

e se ne potrebbe trarre l'immagine del gruppo solfato (SO_4) che si stacca dal rame e si congiunge con lo zinco. In realtà, però, il gruppo solfato non è impegnato in alcuna attività di questo genere. È, anzi, il solo componente del sistema che non ha un ruolo diretto e ciò si può vedere considerando la reazione dal punto di vista degli scambi ionici.

I componenti del solfato di rame sono tenuti insieme (almeno in parte) dall'attrazione ionica, e in soluzione si separano in una mescolanza di ioni rameici (Cu^{++}) e di ioni solfato (SO_4^{--}) invece di costituire ancora

molecole distinte. Nella reazione accade che un atomo di zinco (che potremmo indicare con Zn^0 poiché allo stato metallico è un atomo neutro) perde due elettroni e diventa uno ione (Zn^{++}). I due elettroni vanno ad uno ione rameico che diviene un atomo (Cu^0) depositandosi, così, come metallo.

L'equazione si può scrivere in questo modo:

$$Zn^0 + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu^0.$$

Questa reazione provoca un cambiamento nella natura del legame ionico. All'inizio era un legame ionico fra ioni rameici e ioni solfato, e alla fine è un legame ionico fra ioni di zinco e ioni solfato. Tali cambiamenti comportano variazioni di energia libera, così come avviene cambiando legami di qualsiasi tipo. In questo caso la reazione procede spontaneamente nel verso indicato dalla equazione, perciò possiamo dire sicuramente che in essa si ha una diminuzione di energia libera.

Supponete ora che le sostanze reagenti siano separate. In un recipiente avete una bacchetta di zinco immersa in soluzione di solfato di zinco, in un altro avete una bacchetta di rame immersa in soluzione di solfato di rame. I due contenitori sono separati da una parete porosa, che permette il passaggio degli ioni nei due sensi, ma molto lentamente, in condizioni ordinarie. Se un tale sistema viene lasciato a sé, la reazione discussa sopra non procede ad alcuna velocità apprezzabile.

Accade, tuttavia, che gli atomi dello zinco hanno una certa tendenza a perdere elettroni; ma, poiché non ci sono ioni di rame nelle vicinanze, a catturarli, essi si accumulano allo stato di « elettroni liberi ». Questo fenomeno non procede a lungo, poiché gli elettroni, che hanno tutti eguale carica, si respingono mutuamente, e generano così una sorta di « pressione elettronica ». Gli elettroni che vengono liberati successivamente da altri atomi di zinco devono contrastare questa pressione. Ma con l'aggiunta di ogni elettrone anche la pressione elettronica aumenta sempre più, finché diventa impossibile ogni ulteriore ionizzazione. A questo punto il numero di elettroni accumulati è ancora molto piccolo. Lo stesso avviene nella bacchetta di rame, che pure ha tendenza a liberare elettroni. La pressione elettronica, e quindi il numero di elettroni accumulati, è tuttavia maggiore per la bacchetta di zinco, nel quale la tendenza a liberare elettroni è maggiore che nel rame.

Supponete ora di collegare la bacchetta di zinco con quella di rame per mezzo di un filo metallico. Qui può accadere qualcosa di nuovo e di interessante. Gli atomi ordinariamente non possono spostarsi lungo il filo; gli stessi atomi che costituiscono il filo formano effettivamente una barriera che lo impedisce. L'elettrone, però, è molto più piccolo e più leggero dell'atomo; la sua massa è solo 1/1837 volte quella dell'atomo più leggero, cioè l'idrogeno. Un elettrone può passare fra gli atomi che

costituiscono il filo metallico. (Questa loro proprietà è dovuta alla struttura elettronica degli stessi atomi metallici. Gli atomi di certe sostanze, come solfo, vetro, o gomma, hanno strutture elettroniche che non consentono il libero passaggio di elettroni).

La pressione elettronica in ambedue le bacchette agisce come una forza di trascinamento che farà circolare quelle particelle attraverso il filo.

Poiché essa è più forte nello zinco, gli elettroni si allontaneranno con maggiore energia dalla bacchetta di zinco e soverchieranno il più debole flusso di elettroni che si allontanano dal rame. Ne risulta un moto di elettroni dalla regione in cui la pressione elettronica è maggiore a quella in cui è minore, proprio come una pietra si muove da una regione in cui l'energia potenziale è maggiore a una in cui è minore, o come il calore si trasferisce da una regione in cui la temperatura è maggiore a una in cui è minore. Questa differenza di pressione elettronica si esprime come « potenziale elettrico » o « forza elettromotrice », nel quale caso si indica con f.e.m.

Quando gli elettroni abbandonano la bacchetta di zinco, la pressione elettronica diminuisce e quindi altri atomi ancora possono liberare elettroni. Questi, a loro volta, se ne vanno e così altri ancora possono liberarsi, e così via. Questo flusso di elettroni è la comune « corrente elettrica ».

Via via che gli elettroni fluiscono nella bacchetta di rame, attraverso il filo di collegamento, vengono catturati dagli ioni di rame che la circondano, e che diventano, così, atomi di rame. Accade, allora, che, mentre gli elettroni circolano, da una parte gli atomi di zinco formano ioni di zinco ed entrano in soluzione, dall'altra gli ioni di rame diventano atomi e abbandonano la soluzione. Il contenuto totale di ioni positivi nella soluzione non cambia, né cambia la carica positiva complessiva.

Certamente, la carica positiva si accumula vicino allo zinco e si riduce vicino al rame, ma lo ione solfato, carico negativamente, può trasferirsi liberamente attraverso la parete porosa, dalla parte del rame verso la parte dello zinco e mantenere così l'equilibrio elettrico.

Il flusso di elettroni è una forma di energia che può essere usata per produrre lavoro. Questa « energia elettrica » sorge a spese dell'energia chimica, che decresce nella trasformazione da rame più ioni di zinco a zinco più ioni di rame.

Un tale congegno per convertire l'energia libera di una reazione chimica in energia elettrica è chiamato « cella chimica » oppure « cella elettrica » oppure « cella elettrochimica » o anche « cella voltaica » (*figura 14*), dal nome di Alessandro Volta, lo scienziato italiano che per primo ne costruì una, nel 1800. Il tipo particolare che fa uso dello

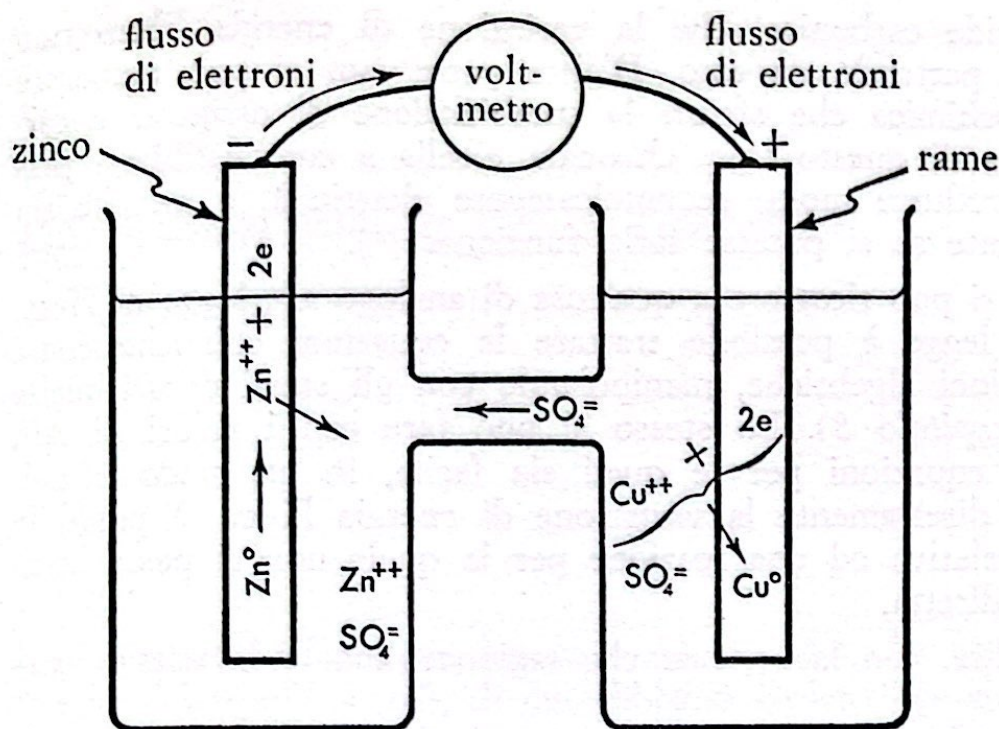



Fig. 14. Il flusso di elettroni in una cella voltaica.

zinco e del rame è chiamata « cella di Daniell » poiché fu ideata dal chimico inglese John Frederic Daniell nel 1836.

(Notate che queste celle furono costruite ed usate un secolo prima che venisse scoperto l'elettrone. Tuttavia, la branca della fisica che sfrutta le proprietà del flusso di elettroni, e che è chiamata « elettronica », si è sviluppata incredibilmente fin dagli anni successivi al 1890. Questo significa che non è necessario conoscere la natura di un fenomeno per poterne fare uso. Ma quanto di più aiuta il conoscerla!).

Maggiore è la diminuzione di energia libera nella reazione che produce il flusso di elettroni, maggiore è il potenziale elettrico che li fa muovere. È possibile misurare abbastanza facilmente il potenziale elettrico (il valore si eprime, per esempio, in « volt », usando un « voltmetro »; queste espressioni derivano dal nome di Alessandro Volta). Gibbs dimostrò matematicamente come si potesse calcolare l'energia libera dalla misura del potenziale elettrico. In tal modo Gibbs poté connettere non solo l'energia chimica, ma anche quella elettrica, con la termodinamica, la quale si era sviluppata originariamente partendo dallo studio delle macchine termiche.

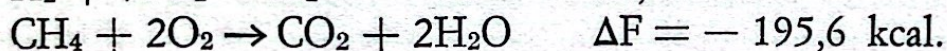
Tutto ciò non rende ancora possibile, tuttavia, lo studio diretto di certe reazioni importanti. La combinazione di carbonio e ossigeno in anidride carbonica ha un punto d'equilibrio così vicino all'estremo della reazione

relativo all'anidride carbonica, che la variazione di energia libera non si può calcolare partendo da esso. D'altra parte non si può preparare una cella elettrochimica che sfrutti la combinazione di ossigeno e carbonio. (Una cella di questo tipo, chiamata « cella a combustibile » permetterebbe di produrre molto economicamente elettricità, e sarebbe un sistema interessante se si potesse farlo funzionare *).

Fortunatamente, si può ricorrere a qualcosa di analogo alla legge di Hess. Secondo questa legge è possibile trattare le equazioni chimiche come se fossero equazioni algebriche, manipolando con gli stessi criteri anche i termini ΔH (*capitolo 8*). Lo stesso si può fare con i valori di ΔF. Facendo uso di equazioni per le quali sia facile, in un modo o nell'altro, misurare direttamente la variazione di energia libera, è possibile ricavare quella relativa ad una reazione per la quale non si possa compiere la misura diretta.

Così possiamo dire, con la certezza che ragionevolmente la scienza consente, che:

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \Delta F = -54{,}6$ kcal.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta F = -195{,}6$ kcal.

e così via, per molte altre reazioni.

* Celle a combustibile vengono ormai realizzate, oggi, anche se il loro funzionamento rimane ancora delicato. E' nota a tutti per esempio, l'esistenza di « celle » ad ossigeno e idrogeno, se non altro per le vicende di cui sono state al centro durante il volo della capsula spaziale « Gemini V », nell'estate 1965 (*N.d.T.*).

Capitolo 11

La stimolazione delle reazioni

L'applicazione della termodinamica alla chimica, fra gli anni settanta e ottanta del secolo scorso, di cui abbiamo parlato nei due capitoli precedenti, fu un trionfale successo, ma non senza qualche ombra.

Ho ripetuto tante volte che la combinazione di ossigeno e di idrogeno (o di ossigeno e carbonio) comporta una notevole diminuzione di contenuto termico e di energia libera, ed è spontanea. Ho anche detto, però, senza sottolinearlo troppo, che una miscela di ossigeno e di idrogeno deve essere riscaldata prima di cominciare a bruciare, che deve cioè essere stimolata ad iniziare una reazione che, nonostante tutto, abbiamo chiamata spontanea. Ciò è ancor più vero nel caso del carbonio e ossigeno. Nessuno in casa teme che il carbone si combini con l'ossigeno dell'aria nella cantina, prima di metterlo nella caldaia. In realtà è difficile accendere un fuoco di carbone.

Ma, allora, come vanno le cose? Se i diagrammi di energia libera che ho tracciato nel capitolo precedente hanno senso, una miscela di idrogeno e ossigeno dovrebbe cominciare subito a reagire, e senza bisogno di provocarla. Nell'analogia meccanica, una sfera posta in cima ad un piano inclinato deve cominciare a rotolare in basso non appena la si abbandona, senza bisogno di spinta. Perché, invece, si deve fornire una spinta, sotto forma di calore, per far partire una reazione chimica? C'è forse qualcosa in disaccordo con i prìncìpi della termodinamica chimica?

Un modo per uscire dal dilemma sta nel dire che le considerazioni termodinamiche predicono il verso in cui le reazioni chimiche si svolgeranno, ma non quanto saranno rapide. In altre parole l'idrogeno e l'ossigeno nella miscela si *combinano*, e così il carbonio del carbone e l'ossigeno dell'aria. Ambedue questi processi, però, si svolgono così lentamente che non si può osservare nulla, neppure su lunghi periodi di tempo.

Con ciò può sembrare che ci si ripari dietro una ipotesi non verificabile, ma esistono prove che la verità è questa. La carta (costituita di molecole complesse contenenti atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno) si combina con l'ossigeno in una reazione che comporta una diminuzione di energia libera. Questo è evidente, ogni volta che un pezzo di carta brucia liberando calore e luce, in quella che in maniera molto chiara sembra una reazione spontanea. E tuttavia la carta non si combina con l'ossigeno se prima non le si dà fuoco; almeno per quanto possiamo osservare. Ma è veramente così? Non potremmo vederla *combinarsi* con l'ossigeno, senza accensione, se aspettassimo abbastanza a lungo?

Dopo tutto, le pagine di un libro vecchio sono ingiallite e fragili, i margini, che sono stati più direttamente a contatto con l'aria, sono ancor più gialli e fragili. La carta, in conclusione, appare come bruciacchiata, ed *è* realmente bruciacchiata. Col passare degli anni si è combinata lentamente con l'ossigeno; una « combustione » molto lenta.

Prendiamo un altro esempio ancor più spettacolare. Le sostanze oleose, le cui molecole contengono in gran parte carbonio e idrogeno, si combinano con l'ossigeno. La reazione dà luogo ad una diminuzione di energia libera e alla produzione di calore, ma anch'essa, senza accensione, procede troppo lentamente per essere osservata.

Le sostanze oleose, inoltre, sono cattivi conduttori del calore. Se alcuni stracci imbevuti d'olio vengono abbandonati in un luogo poco areato, il calore che si sviluppa con grande lentezza per la lenta combinazione, non innescata, di olio e ossigeno, non viene disperso né per conduzione né per il ricambio d'aria. Lentamente, molto lentamente, si accumula; la temperatura sale, ma con ciò aumenta anche la velocità di reazione. Si sviluppa calore con rapidità crescente, e la temperatura sale, finché lo straccio si incendia. Brucia lo straccio, ma può ben bruciare anche la casa, e i vigili del fuoco parlano di « auto-combustione » e avvertono la gente di conservare in modo opportuno gli stracci imbevuti d'olio.

Sembra, dunque, che le reazioni spontanee siano indubbiamente spontanee. Ciò che ci occorre, per spiegare la loro apparente inerzia nell'avviarsi, non è un riesame della termodinamica chimica, ma qualche principio che si potrà ricavare da uno studio più approfondito delle velocità di reazione (« cinetica chimica »). Che cosa fa procedere una reazione con lentezza impercettibile in certe condizioni, e con rapidità esplosiva in altre condizioni?

La prima generalizzazione da fare, in relazione alla cinetica chimica è che un aumento di temperatura accelera qualsiasi reazione chimica. Questa è, ovviamente, esperienza comune, e anche in epoche preistoriche gli uomini erano consci del fatto che un buon fuoco permetteva una

maggiore rapidità nel cucinare, nel lavorare metalli o il vetro, e così via, e che un succo di frutta fermentava prima in un ambiente caldo che al freddo. Ma c'è molta strada fra l'essere genericamente coscienti di un principio e il fare accurate misurazioni in condizioni controllate, e solo ciò conta soprattutto nella scienza.

Negli anni successivi al 1880 numerosi chimici produssero reazioni a temperature diverse, misurando accuratamente la velocità con cui esse procedevano. Ne risultò che la velocità raddoppiava ad ogni aumento di circa 10°C di temperatura.

Ciò appare logico, dal punto di vista della teoria cinetica. Una reazione chimica fra due sostanze non può svilupparsi molto bene finché le loro molecole non si urtano. Con l'aumento della temperatura il moto molecolare aumenta (*capitolo 6*) e avvengono collisioni più frequenti, così che la reazione procede più rapidamente. Fermiamoci un poco di più a considerare questo fatto.

La velocità media delle molecole cresce con la radice quadrata della temperatura assoluta. Passare da 20° a 30°C e cioè da 293° a 303°K significa aumentare la temperatura assoluta, e quindi le velocità molecolari di solo una piccola percentuale. Allora, se l'agitazione molecolare cresce di così poco, perché la velocità di reazione dovrebbe invece raddoppiare, crescere, cioè, del 100 per cento?

E inoltre, anche accantonando questo problema, ne sorge un altro. Se una miscela di idrogeno e ossigeno viene riscaldata molto lentamente, non pare che accada nulla di notevole fino a quando non si arriva a circa 600°C, dopo di che si verifica una violenta esplosione!

Questo appare strano. Se la velocità di reazione raddoppia, circa, per ogni aumento di 10°C, ci si potrebbe aspettare che l'idrogeno e l'ossigeno si combinassero con velocità gradualmente crescente. La reazione potrebbe bene essere così violenta a temperature elevate, come in realtà avviene, ma dovrebbe mostrare velocità intermedie in tutte le gradazioni, a temperature più basse. La velocità, invece, dall'essere « troppo bassa per potersi misurare », cresce fino ad essere « troppo grande per potersi misurare ». Perché?

Dovremmo considerare meglio quali fattori vengono interessati in una reazione chimica, e allo scopo prendiamo ancora la nostra miscela di idrogeno e ossigeno.

Finora, parlandone, ho trascurato i particolari della combinazione di idrogeno e ossigeno. Ho soltanto detto che partiamo con una miscela dei due gas, ad un certo livello di energia libera notevolmente inferiore. Fin qui tutto bene; ma cosa accade durante la combustione? Certamente le molecole di idrogeno e di ossigeno non diventano istantaneamente

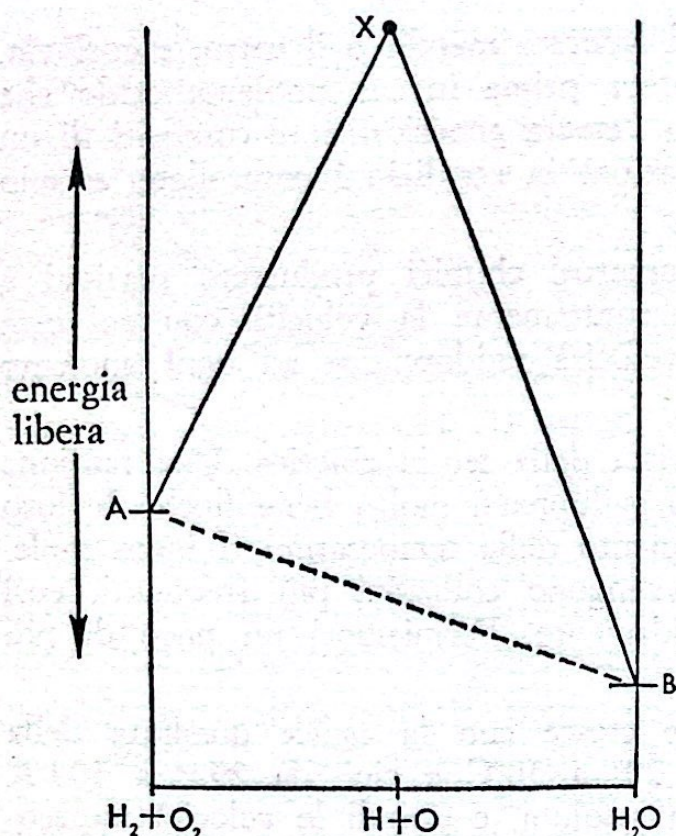



Fig. 15. La combinazione di idrogeno ed ossigeno attraverso due fasi.

acqua con un sortilegio. La trasformazione deve aver luogo attraverso fasi ben definite, che richiedono un certo tempo.

Considerate che l'idrogeno col quale partiamo è fatto di molecole contenenti due atomi tenuti insieme da un legame chimico; rappresentiamolo così: HH. Lo stesso avviene per l'ossigeno, che rappresenteremo con OO. L'acqua che abbiamo alla fine è composta, come è provato in molti modi, di molecole che contengono un atomo di ossigeno fra due atomi di idrogeno: HOH.

Ma, per mettere un atomo di ossigeno fra due di idrogeno, i quali sono già legati l'uno all'altro, occorre separarli; e oltre a ciò, bisogna che quell'atomo di ossigeno sia stato separato dal proprio compagno nella molecola di ossigeno.

Prima di formare acqua, allora, sembra che dovrebbero avvenire le due reazioni seguenti:

$H_2 \rightarrow 2H$ $\qquad\qquad$ $O_2 \rightarrow 2O$

Una tale decomposizione di molecole in atomi liberi richiede un grande *aumento* di energia libera, come ho detto nel capitolo 7.

Se vediamo la combinazione di idrogeno e ossigeno sotto questo aspetto, ci accorgiamo che essa realmente consiste di due reazioni. La prima è la conversione di molecole di idrogeno e ossigeno in atomi liberi, mentre la seconda è la combinazione di questi ultimi in acqua. La relazione per l'energia libera si potrebbe esprimere come è mostrato in figura 15.

Se, nella figura 15, osserviamo l'energia libera della miscela di molecole (A) e la confrontiamo con quella dell'acqua (B), essa decresce sempre, come è mostrato dalla linea tratteggiata. Ma introducendo lo stadio intermedio dell'idrogeno e dell'ossigeno atomici, abbiamo un valore dell'energia libera (X) molto più alto sia di A che di B. Non ci meraviglia più, ora, la difficoltà nel combinare idrogeno e ossigeno. Una cosa è (nell'analogia dell'energia meccanica) aspettarsi che una sfera rotoli in basso su un levigato piano inclinato da A a B, ma un'altra è aspettarsi che essa segua la linea AXB e rotoli in alto fino in cima all'ostacolo.
In realtà, ora si pone il problema opposto: perché idrogeno e ossigeno si combinano? Nel capitolo 7 ho detto che anche a temperatura di 3 500°C meno di metà delle molecole di idrogeno e di ossigeno sono dissociate in atomi, eppure la miscela reagisce violentemente a soli 600°C. La risposta è che non dobbiamo supporre che *tutte* le molecole di idrogeno e di ossigeno si dissocino prima che la combinazione possa avere luogo: ne bastano poche per avviare la reazione.

Il diagramma dell'energia libera non dovrebbe avere, allora, un picco così acuto, poiché il punto X corrisponderebbe ad una miscela interamente composta di idrogeno e di ossigeno allo stato atomico. In condizioni ordinarie, l'idrogeno e l'ossigeno molecolari non passano mai attraverso un tale stadio di completa dissociazione, nel formare acqua. Al più, solo una piccola frazione dell'intero sistema consiste di atomi liberi, e così l'aumento intermedio di energia libera ha una pendenza molto più dolce. Il diagramma di energia libera (*figura 16*) presenta una gibbosità, piuttosto che un aguzzo picco. E tuttavia, è certo che per la sfera che deve rotolare, anche una tale barriera rimane un problema. Occorre che le venga data una spinta per permetterle di superarlo, prima che possa rotolare da sé per il resto del percorso. Lo stesso vale, in termini di energia, per una reazione chimica.

Nel 1889 il chimico svedese Svante August Arrhenius elaborò le relazioni matematiche conseguenti a questo punto di vista, e chiarì l'esistenza della barriera di energia libera non solo nella combinazione di idrogeno e ossigeno ma per le reazioni chimiche in generale. L'energia che deve essere fornita ad un sistema per portare l'energia libera al livello della barriera, affinché la reazione possa procedere spontaneamente, è chiamata « energia di attivazione ».

Il modo più facile per fornire questa energia e lasciar procedere la reazione spontaneamente, è di fornire calore. Se una miscela di idrogeno e ossigeno viene riscaldata a sufficienza, esplode; se la carta o gli stracci imbevuti d'olio sono riscaldati a sufficienza, prendono fuoco. La reazione procede poi da sé, senza che si debba somministrare ancora calore.
Vista così, però, una reazione chimica potrebbe sembrare una questione

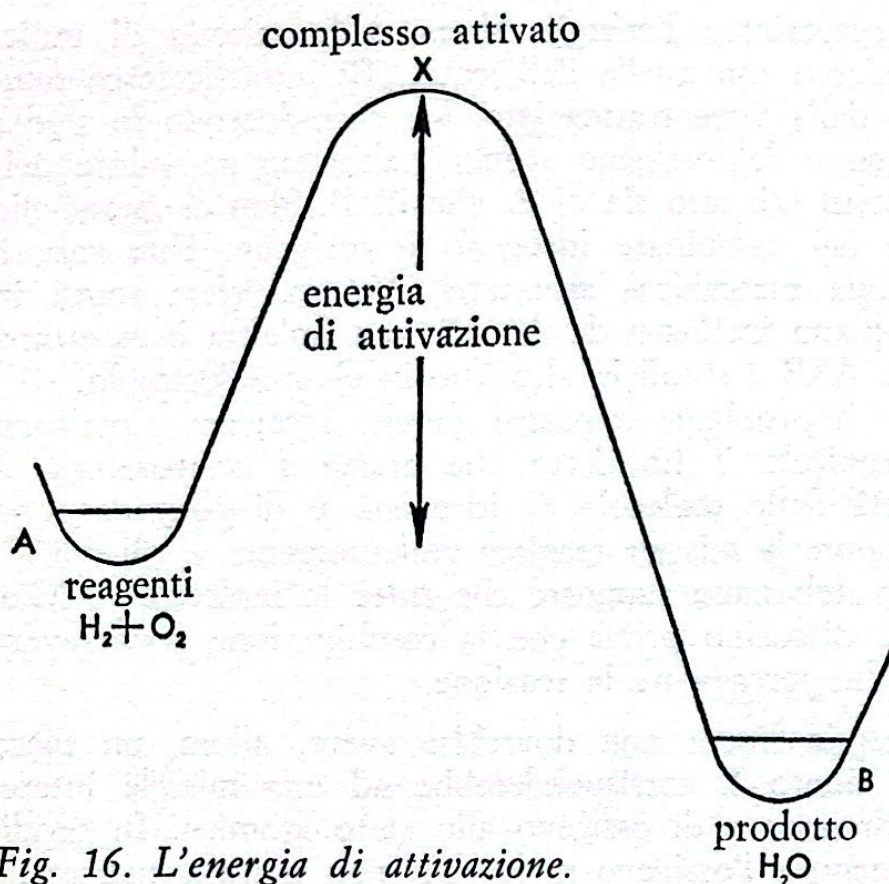



Fig. 16. L'energia di attivazione.

di « tutto o niente ». Sembrerebbe, cioè, che finché l'energia del sistema è insufficiente a superare la barriera energetica non possa affatto verificarsi alcuna reazione, mentre, fornendo calore, si raggiungerebbe un punto in cui improvvisamente la reazione avrebbe inizio. Questo punto di vista appare ragionevole, se pensiamo che l'idrogeno e l'ossigeno non fanno nulla, ad una certa temperatura, ed esplodono ad una temperatura lievemente superiore; o che un pezzo di carta, o stracci oleosi sono inerti ad una temperatura e improvvisamente in fiamme a temperatura di poco superiore.

Questa, però, è una visione troppo semplicistica. Oltre tutto ho spiegato, all'inizio del capitolo, che la carta e gli stracci pregni d'olio si combinano con l'ossigeno anche a temperatura ambiente, se pur lentamente, e lo stesso fanno, presumibilmente, idrogeno e ossigeno. Eppure a temperatura ambiente il sistema contiene energia troppo scarsa per raggiungere il livello dell'energia di attivazione. Perché, allora, avviene la combinazione?

Ancora una volta prendiamo come esempio la miscela di idrogeno e ossigeno, supponendo che si trovi ad una temperatura ambiente di circa 25°C.

Le equazioni di Maxwell-Boltzmann (che ho ricordato nel capitolo 6) si possono usare per calcolare la velocità più probabile e, perciò, l'ener-

gia cinetica più probabile per le molecole del gas a quella temperatura. Se si fa il calcolo si trova che questa energia è molto minore di quella necessaria per spezzare i legami fra gli atomi nelle molecole. Due molecole, con l'energia tipica che si può prevedere a 25°C, rimbalzano semplicemente, dopo essersi urtate. Una può acquistare più energia, a spese dell'altra, ma ambedue rimangono intatte.

Ma il punto essenziale nelle equazioni di Maxwell-Boltzmann è che l'energia più probabile delle molecole è solo l'energia *più probabile*, non l'unica per tutte: c'è un ampio intervallo di energie possibili, ad ogni temperatura. Mentre la maggior parte delle molecole ha una energia prossima a quella media, ci sono anche molecole la cui energia è considerevolmente maggiore della media. Ce ne sono anche alcune che acquistano casualmente velocità negli urti, e si muovono poi con energia sufficiente a farle andare in frantumi in un successivo urto, o, forse, a spezzare le molecole con le quali vengono a collisione. Tali molecole hanno senz'altro una energia eguale o maggiore all'energia di attivazione.

I pochi atomi prodotti da tali poco frequenti collisioni energiche, possono prendere parte alle reazioni (o fra di loro, o, con maggiore probabilità, con molecole ancora intatte) per formare acqua.

Anche a temperatura ambiente, allora, alcune molecole di idrogeno e di ossigeno sono abbastanza energiche per superare l'ostacolo dell'energia di attivazione e partecipare alla combinazione. La percentuale di tali molecole, però, è tanto piccola che la velocità di formazione dell'acqua rimane impercettibilmente bassa.

Col crescere della temperatura assoluta l'energia media delle molecole aumenta. Passando da 20°C a 30°C, come ho spiegato all'inizio del capitolo, si può avere un aumento di solo qualche unità per cento della velocità più probabile, ma il numero di molecole con energia molto alta può raddoppiare e anche triplicare (*figura 17*). (Ciò è analogo al fatto che un'estate calda può avere una temperatura media superiore di solo 1°C a quella di un'estate mite, ma nondimeno può avere il doppio o il triplo di giornate in cui la temperatura raggiunge i 35°C).

Poiché la velocità di reazione dipende non dalla energia media delle molecole, ma dal numero di queste che possiedono energia sufficiente a raggiungere il limite di attivazione, essa aumenta di due volte e anche più, per ogni aumento di 10°C di temperatura.

Nel caso della combinazione di idrogeno e ossigeno, la velocità di reazione è così piccola che rimane impercettibile anche raddoppiandola più e più volte con un notevole aumento di temperatura. Molte reazioni, tuttavia, hanno una energia di attivazione minore di questa, e già a temperatura ambiente una certa percentuale di molecole possiede energia

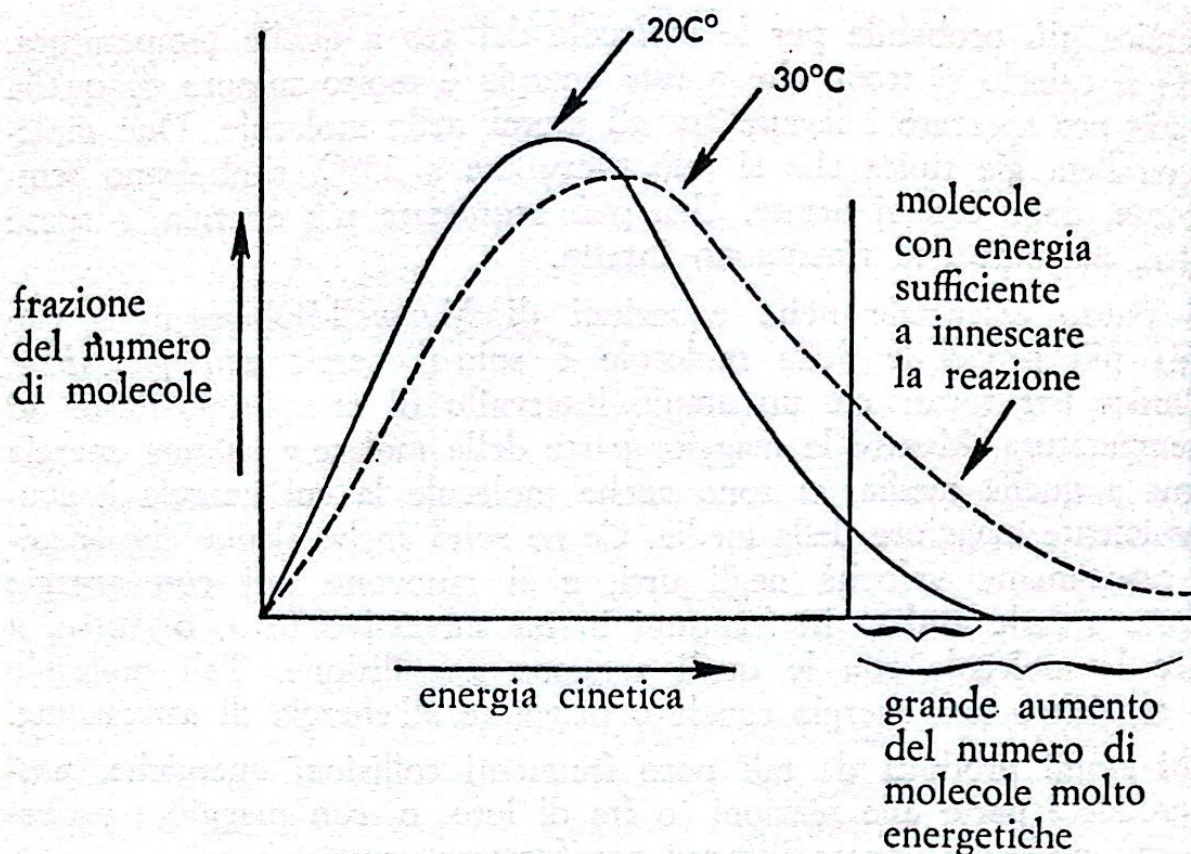



Fig. 17. Aumento di temperatura e velocità di reazione.

sufficiente a superarla, sicché la velocità di reazione può essere facilmente misurata. Furono tali reazioni a bassa energia di attivazione quelle che i chimici dopo il 1880 sfruttarono per misurare la dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura.

Benché tutto ciò spieghi perché le velocità raddoppiano per piccoli aumenti di temperatura, rimase ancora da spiegare il fenomeno dell'esplosione: la subitanea conversione di un processo « troppo lento » in uno « troppo rapido » per essere sottoposto a misura. Ciò resta un dilemma se continuiamo a pensare che la sola fonte di energia sia quella con cui trasferiamo calore dall'esterno all'interno del sistema; ma non è così. La formazione di molecole di acqua attraverso l'interazione degli atomi liberi è esotermica e libera quindi calore. Questo è in quantità molto esigua, e produce un aumento molto piccolo di temperatura: la miscela gassosa irradia il calore in eccesso, e resta a temperatura costante.

Con l'aumentare della temperatura per il calore fornito dall'esterno, aumenta il numero delle combinazioni e quindi anche la quantità di calore da esse liberato. Ad un certo punto, il calore prodotto ad ogni secondo risulta un poco superiore a quello che il sistema può irradiare verso l'ambiente esterno per ogni secondo, e la temperatura comincia a solire. Ma con essa aumenta a sua volta il calore prodotto dalle combina-

zioni singole, sempre più frequenti, e la quantità non irradiata che si accumula nel sistema cresce ancora nel tempo, sicché la temperatura cresce ancor più rapidamente.

È un circolo chiuso: una volta che sia stato instaurato un tale squilibrio, esso produce effetti che lo rinforzano, e gli effetti si accentuano moltiplicando ancora lo squilibrio, le cui conseguenze ingigantiscono... Ad una certa temperatura la miscela di idrogeno e ossigeno può apparire piuttosto in quiete; ma poi si giunge al limite al di là del quale l'irraggiamento non può più bastare, e l'equilibrio si rompe. L'effetto è così rapido che non resta neppure il tempo di disinserire dal sistema la sorgente esterna di calore.

Lo stesso processo spiega, pure se in modo meno violento, la combustione della carta. Se avvicinate un fiammifero al bordo di un foglio di carta, fornite energia di attivazione in quel punto e le molecole della carta si combinano rapidamente con l'ossigeno. Ciò produce calore, il quale è sufficiente a fornire energia di attivazione ad altre molecole vicine, che a loro volta producono calore, e così via. Il fiammifero può essere ormai allontanato, poiché non è più necessario; la carta brucia da sé, e può continuare indefinitamente. Voi ben sapete che un cerino aumenta il numero delle combinazioni e quindi anche la quantità di con la sua piccola fiamma è sufficiente a dare l'avvio ad una combustione che può finire anche con l'incendio di una intera foresta.

L'energia di attivazione di una particolare reazione può essere fornita sotto forme diverse dal calore. Per esempio, una miscela di idrogeno e di cloro esploderà più violentemente che la miscela di idrogeno e ossigeno, se riscaldata, ma rimarrà inerte a temperatura ambiente, *se* sarà tenuta al buio. Quando è esposta alla luce, in particolare alla luce diretta del sole o di una lampada al magnesio, essa esplode anche a temperatura ambiente.

Questo effetto della luce su una miscela di idrogeno e cloro fu notato per la prima volta nel 1801 dal chimico inglese William Cruikshank, ma durante tutto il diciannovesimo secolo furono fatte solo sporadiche ricerche su tale fenomeno. Una sua corretta interpretazione richiedeva, però, una conoscenza della natura della luce che la fisica del secolo scorso non possedeva. A questo proposito faremo una piccola digressione. La prima moderna ricerca sulla luce fu quella di Isaac Newton dopo il 1660; egli mostrò che la luce del sole poteva essere divisa in bande di luce colorata (uno « spettro ») per mezzo di un prisma a sezione triangolare. Newton suppose che la luce consistesse di un flusso di particelle estremamente piccole, che si propagassero dalla sorgente in tutte le direzioni con velocità elevatissima. (L'effettiva velocità della luce fu determinata per prima volta con ragionevole accuratezza nel 1671 dal-

l'astronomo danese Olaus Roemer. Il valore oggi accettato è di 299 793 km al secondo).

Un contemporaneo di Newton, l'astronomo danese Christian Huyghens, avanzò un'altra interpretazione del fenomeno, secondo la quale la luce consisteva di un moto ondulatorio.

Durante il 1700 la « teoria corpuscolare » di Newton fu la più popolare, ma una serie di ricerche condotte nella prima metà dell'Ottocento, dimostrarono definitivamente che la luce consisteva di onde, e la teoria ondulatoria si impose saldamente.

Ogni singola onda di luce è estremamente corta, con una lunghezza che varia da colore a colore. L'esatta « lunghezza d'onda » può essere calcolata in vari modi, ma il risultato è concorde: la luce rossa, per esempio, cade nella banda di 0,000 000 7 metri.

Ovviamente il metro è un'unità troppo grande per misurare le lunghezze d'onda. Si usa, allora, il « micron », che è uguale ad un milionesimo (0,000 001) del metro e il « millimicron » che è la millesima parte del micron, ovvero la miliardesima parte (0,000 000 001) del metro. L'astronomo svedese Anders Jonas Ångstrom, che eseguì ricerche sulla luce a metà del diciannovesimo secolo, usò una unità pari alla decima parte del millimicron, cioè un decimiliardesimo (0,000 000 000 1) di metro. Questa unità ha preso il nome di « ångstrom », in suo onore, e si indica con Å. La lunghezza d'onda della luce rossa si può allora esprimere in circa 7 000 Å (*figura 18*).

La lunghezza d'onda della luce varia con continuità da un colore all'altro per gradi impercettibili. L'arancione è intorno ai 6 000 Å, il giallo a 5 700 Å, il verde a 5 300 Å, il blu a 4 800 Å, il violetto a 4 200 Å. Questi, naturalmente sono valori medi; ogni colore trapassa gradualmente al successivo, in ambedue i sensi. Il rosso diventa oscurità verso i 7 600 Å, ad un estremo, e il violetto a circa 4 000 Å all'altro. Il concetto di « frequenza » è importante quanto quello di lunghezza d'onda.

Corrisponde al numero di onde che entrano nell'occhio (o in un altro appropriato strumento) ogni secondo di tempo. Ora, in un secondo la luce percorre 299 793 km, cioè circa 3 000 000 000 000 000 000 di Ångstrom. Le più lunghe onde del rosso staranno in questo tratto un numero di volte pari a 3 000 000 000 000 000 000/7 600, cioè circa 400 000 000 000 000 di volte. Ciò significa che quattrocento trilioni di onde di luce rossa entrano nel vostro occhio ogni secondo: questa è la sua frequenza. Naturalmente, più è corta la lunghezza d'onda, maggiore è il numero di onde che sta nel cammino percorso in un secondo, e quindi più piccola è la lunghezza d'onda, maggiore è la frequenza. La frequenza della luce violetta della più corta lunghezza d'onda è

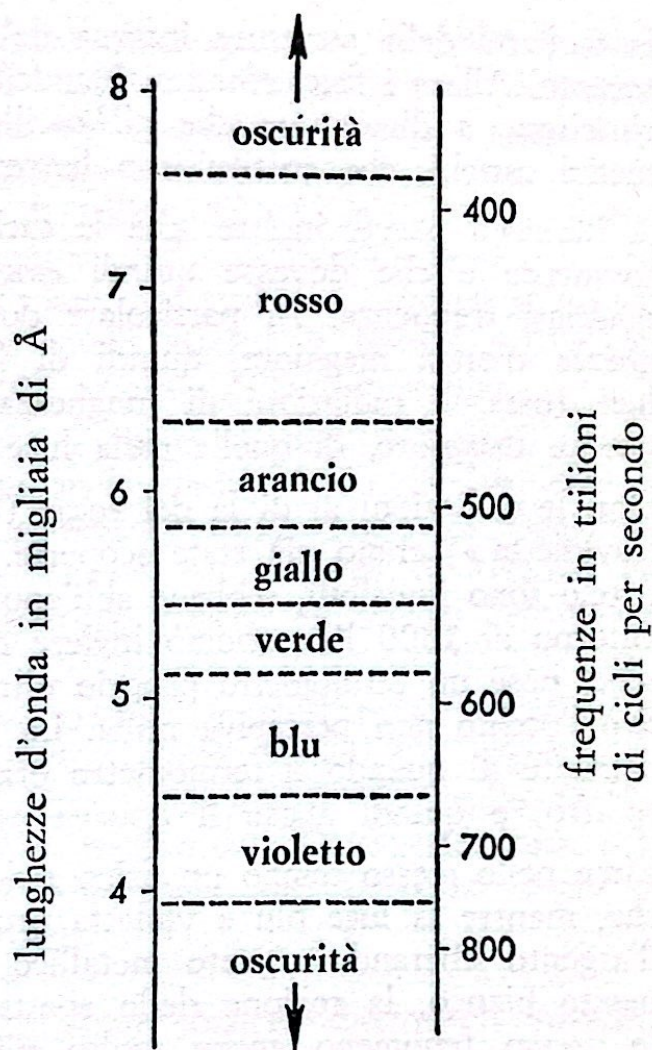



Fig. 18. Lo spettro visibile.

circa 730 000 000 000 000 per secondo, cioè quasi il doppio di quella del rosso.

Intorno al 1860 Maxwell si pose a studiare la natura delle forze elettriche e magnetiche che si potevano rivelare nello spazio in vicinanza di un magnete o di una carica elettrica. Il suo procedimento mostrava che elettricità e magnetismo erano indissolubilmente correlati, producendo un unico « campo elettromagnetico » nello spazio. Egli dimostrò anche teoricamente che ogni carica oscillante avrebbe irradiato energia (« radiazione elettromagnetica ») sotto forma di onde di frequenza eguale proprio a quella di oscillazione. Questa energia avrebbe viaggiato attraverso lo spazio con la velocità della luce.

L'eguaglianza fra la velocità della radiazione elettromagnetica, dedotta teoricamente, e la velocità della luce, parve a Maxwell qualcosa di più che una coincidenza.

Naturalmente ci si poteva chiedere quale fosse la carica che oscillava con una frequenza di centinaia di trilioni per emettere luce, e a ciò Maxwell non poteva dare risposta. Questa divenne possibile solo con

la scoperta della struttura interna dell'atomo, negli ultimi anni dell'Ottocento. Allora i fisici olandesi Hendrik Antoon Lorentz e Pieter Zeeman riuscirono a dimostrare che gli oscillatori erano gli elettroni, elettricamente carichi, che costituivano le regioni esterne degli atomi.

A Maxwell parve, inoltre, che le cariche potessero oscillare a qualsiasi frequenza e che dovesse quindi esserci radiazione elettromagnetica di qualsiasi frequenza. In particolare dovevano esistere radiazioni di lunghezza d'onda maggiore, quindi di frequenza minore, di quella della luce rossa, e radiazioni di lunghezza d'onda inferiore, quindi di frequenza maggiore, di quella della luce violetta.

Ora, le radiazioni al di là del rosso (« infrarossa ») e del violetto (« ultravioletta ») erano già state scoperte. L'occhio non è sensibile ad esse, perciò sono invisibili, sebbene abbiano realtà fisica sotto tutti gli aspetti. Intorno al 1800 l'astronomo inglese di origine germanica William Herschel pose un termometro proprio oltre il limite del rosso nello spettro, ove l'occhio non percepiva nulla. La temperatura saliva anche più rapidamente di quando il termometro era posto nella regione visibile dello spettro, e quindi anche lì doveva esistere radiazione.

Circa nello stesso tempo un fisico tedesco Johann Wilhelm Ritter scoprì che, mentre la luce blu e violetta provocava la dissociazione del nitrato d'argento liberando argento metallico, che anneriva il composto inizialmente bianco, la regione dello spettro al di là del violetto provocava lo stesso fenomeno anche molto più rapidamente. Anche lì esisteva radiazione.

L'infrarosso e l'ultravioletto, comunque, erano ancora vicini alla regione del visibile, e la teoria di Maxwell prediceva l'esistenza di radiazioni anche ben lontano dal visibile; ma al tempo in cui egli visse, mancavano ancora le prove di ciò.

Maxwell morì nel 1878, all'età di 48 anni, e non visse abbastanza per vedere confermate le sue teorie. Nel 1886, però, il fisico tedesco Heinrich Rudolph Hertz predispose un circuito in cui poteva fare oscillare una corrente elettrica a frequenze molto basse. Secondo la teoria di Maxwell questo doveva produrre radiazioni della stessa bassa frequenza (grande lunghezza d'onda). Hertz riuscì effettivamente a rivelare questa radiazione che oggi si indica col nome di « radioonde ».

Le radioonde hanno frequenze di 1 000 000 di cicli al secondo e anche meno; quelle più corte, o « microonde », hanno frequenze fino nella regione dei 10 000 000 000 (dieci miliardi) di cicli al secondo. Dalle radioonde si passa gradualmente alle microonde e da queste gradualmente si passa all'infrarosso e al visibile. Non ci sono discontinuità, ogni frequenza (e quindi ogni lunghezza d'onda) è presente.

E cosa possiamo dire sull'altro estremo dello spettro? Nel 1895 il fisico tedesco Wilhelm Konrad Roentgen scoprì un nuovo tipo di radiazione emessa nell'urto di elettroni veloci sulla materia. Questi « raggi X », come egli li chiamò, hanno frequenze anche molto più elevate dell'ultravioletto, dell'ordine dei milioni di trilioni di cicli al secondo. Come apparve infine chiaro, essi erano emessi dalle oscillazioni degli elettroni più interni agli atomi, che si muovevano, per così dire, intorno al nucleo centrale su orbite più piccole che quelli esterni, e quindi oscillavano molto più rapidamente da una parte all'altra della loro orbita.

Un anno più tardi fu scoperto che l'uranio liberava radiazioni ancora sconosciute; risultò che includevano anche un tipo di radiazioni elettromagnetiche poi chiamate « raggi gamma » *. Esse erano di frequenza ancora maggiore dei raggi X, dell'ordine dei miliardi di trilioni, ed erano emesse da oscillazioni di particelle cariche all'interno del nucleo atomico stesso.

Ancora, dai raggi gamma si passa gradualmente ai raggi X, all'ultravioletto, al visibile. L'intero « spettro elettromagnetico » (*figura 19*) contiene qualcosa come 60 ottave (una « ottava » è l'intervallo di frequenza entro il quale la frequenza raddoppia). Di queste, una sola ottava occupa lo spettro visibile. Alle soglie del 1900 la teoria di Maxwell era completamente confermata.

La luce è una forma di energia ma, come apparve chiaro agli inizi del diciannovesimo secolo, i diversi colori della luce non hanno la stessa energia. Quando la luce decompone i composti d'argento (il fenomeno che è alla base della fotografia) è la luce ad alta frequenza, alla estremità blu dello spettro, che agisce. La luce a bassa frequenza, nella regione rossa dello spettro, non ha effetto in questo senso.

Questa e altre evidenze sperimentali mostrano che la luce ad alta frequenza contiene maggiore energia che a bassa frequenza. La luce ultravioletta può bene virare verso il rosso e bruciare la pelle. I raggi X possono penetrare più profondamente, e i raggi gamma ancor più a fondo, provocando reazioni che comportano alte energie (e che sono dannose).

Anche il differente comportamento degli oggetti riscaldati è un'indicazione di come la radiazione di alta frequenza sia più energica. Essi liberano sotto forma di radiazioni parte dell'energia che accumulano riscaldandosi; così un pezzo di metallo riscaldato comincerà ad irradiare energia (e si può sentire caldo, o anche ci si può scottare, avvicinando una mano) anche se al buio resterà invisibile. Esso irradia nell'infra-

* Nome dalla lettera greca γ con la quale vengono indicati (*N.d.T.*).

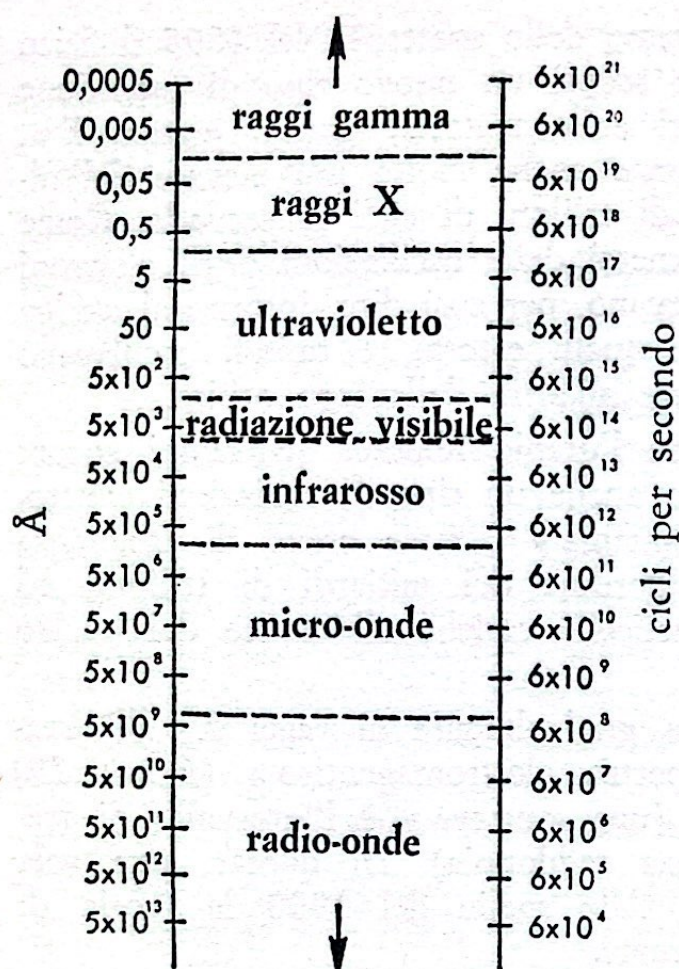



Fig. 19.
Lo spettro elettromagnetico.

rosso. Con l'aumentare della temperatura l'oggetto irradia abbastanza nel visibile per apparire rosso scuro. Per essere « caldo al rosso » in questo modo deve avere una temperatura di circa 650°C.

A temperature ancora più alte la radiazione aumenta in frequenza così che il metallo apparirà rosso-ciliegia, e poi diventerà « caldo al giallo » a 2 000°C. Il sole, con una temperatura di 5 700°C alla superficie, è « caldo al bianco » e irradia apprezzabilmente anche nell'ultravioletto. C'è anche una piccola percentuale di stelle a temperature molto maggiori, che irradiano specialmente nell'estremo blu dello spettro e nell'ultravioletto. La corona solare, con una temperatura di un milione di gradi e più, irradia nella regione dei raggi X.

L'interesse per i dettagli esatti del meccanismo di emissione della radiazione alle varie temperature crebbe verso la fine del diciannovesimo secolo. Il problema veniva semplificato assumendo che esistesse un corpo il quale poteva assorbire completamente tutta la radiazione, di qualsiasi lunghezza d'onda, che vi incidesse. Un tale corpo non rifletterebbe alcuna radiazione e sarebbe quindi un « corpo nero ». Se un corpo nero venisse riscaldato emetterebbe a sua volta radiazioni di tutte le frequenze. (Un corpo che non è « nero » e assorbe solo a certe frequenze, può irradiare solo a quelle frequenze, quando viene riscaldato).

Se però un corpo nero potesse irradiare allo stesso modo a tutte le frequenze, allora nascerebbe un paradosso. Poiché le alte frequenze sono in numero molto maggiore delle basse frequenze (proprio come ci sono più numeri oltre il trilione che sotto al trilione), se la luce « scegliesse » in egual misura fra tutte le possibili frequenze, per la massima parte verrebbe irradiata alle numerose alte frequenze, e solo in piccola parte alle relativamente poche basse frequenze. Ma quando si scaldava un corpo che approssimasse un corpo nero, non accadeva nulla di simile; anche a temperature molto elevate, la sua radiazione cadeva per la massima parte nella regione del visibile e ancora nelle frequenze più basse. Occorrevano temperature altissime per produrre in misura apprezzabile radiazioni di alta frequenza.

A ciò non si poté dare spiegazione fino al 1900, quando il fisico tedesco Max Karl Planck ebbe un'idea. Cosa succederebbe se la radiazione, come la materia, fosse discontinua? Proprio come la materia è costituita di piccole entità chiamate atomi, perché non potrebbe anche la radiazione consistere di piccole entità? Per spiegare il fatto che la radiazione ad alta frequenza contiene più energia, sarebbe sufficiente ammettere che essa è costituita di entità più grandi.

Planck chiamò queste singole entità « quanti » *, e suppose che l'energia di ogni singolo « quanto » fosse proporzionale alla frequenza della radiazione. Se rappresentiamo l'energia con e e la frequenza con la lettera greca ν (pronuncia ni) la relazione proposta da Planck si scrive così:

$$e = h\nu$$

ove la costante di proporzionalità h è ora universalmente chiamata « costante di Planck ».

Ora, se un corpo viene riscaldato non ci si può aspettare che esso emetta radiazioni in egual misura a tutte le frequenze, anche se è un corpo nero. Poiché i raggi gamma hanno una frequenza circa un miliardo di volte maggiore di quella dei raggi infrarossi, occorre un'energia un miliardo di volte maggiore per formare un quanto gamma che per formare un quanto infrarosso. A basse temperature, con poca energia disponibile possono essere formati con assoluta facilità solo quanti infrarossi.

Quando la temperatura sale e aumenta l'energia disponibile, possono essere formati in maggior numero quanti di maggiore frequenza. Effettivamente la « teoria dei quanti » poté spiegare l'emissione del corpo nero in modo esatto; una cosa che prima non si era potuta fare.

* Il modello dei quanti fu, in realtà, suggerito da un espediente di calcolo, ed interpretato di conseguenza, non concepito a priori (*N.d.T.*).

La teoria era, però, così rivoluzionaria che per un po' di tempo solo pochi fisici vollero seguirla. Nel 1905, tuttavia, il fisico di origine tedesca Albert Einstein fece uso della teoria dei quanti per spiegare il meccanismo con cui la luce provocava su certi metalli l'emissione di elettroni.

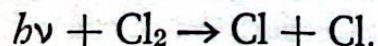
Era stato osservato, verso la fine del diciannovesimo secolo, che certi metalli, se esposti alla luce, emettevano elettroni la cui energia non dipendeva dall'intensità della luce incidente, ma dalla sua frequenza. Per esempio, la luce rossa non provocava questa emissione per quanto intensa potesse essere. La luce gialla poteva causare l'emissione di elettroni ad energia molto bassa, mentre con la luce blu questi acquistavano maggiore energia. Una luce blu anche molto debole poteva causare l'emissione di pochi elettroni, ma quei pochi erano molto energici.

Einstein notò che questo fatto si poteva spiegare assumendo che l'energia potesse essere assorbita solo per quanti interi. Un piccolo quanto di luce rossa avrebbe avuto troppo poca energia per espellere un elettrone, ed aumentarne l'intensità non avrebbe cambiato nulla, perché un atomo si sarebbe sempre liberato di un quanto prima di assorbirne un altro. I quanti di luce gialla appena assorbiti avrebbero sbalzato fuori elettroni con una piccola quantità di energia, e quelli di luce blu avrebbero liberato elettroni con una energia maggiore.

In tal modo la teoria di Planck fu confermata e venne accettata dagli scienziati.

Ora possiamo tornare alla nostra miscela di idrogeno e cloro e vedervi gli effetti della luce. Quando una miscela gassosa viene semplicemente riscaldata su di una piastra calda, o sopra la fiamma di un fornello Bunsen, il calore irradiato penetra nella miscela in massima parte sotto forma di infrarosso, con una piccola parte nella regione di bassa frequenza nello spettro visibile, nel caso della fiamma. I quanti in gioco sono piccoli e solo quando le molecole del gas ne avranno assorbiti parecchi esse avranno sufficiente energia cinetica per spezzarsi urtandosi.

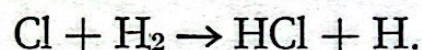
I quanti della radiazione violetta e ultravioletta, di frequenza relativamente alta, nella luce del sole o delle lampade al magnesio, sono molto più energici. Una molecola di cloro (composta di due atomi uniti meno solidamente che nell'idrogeno o nell'ossigeno) assorbendo uno di questi quanti acquista improvvisamente energia sufficiente per scindersi. Se rappresentiamo il quanto con $h\nu$, possiamo scrivere:

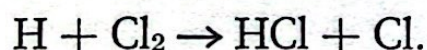
$h\nu + Cl_2 \rightarrow Cl + Cl.$

Ogni atomo di cloro così formato può allora reagire con una molecola di idrogeno per formare cloruro di idrogeno (l'acido cloridrico). Se questo, però, fosse tutto, allora un piccolo quanto sarebbe responsabile della

formazione di due molecole di cloruro di idrogeno e il numero totale di quanti necessari per convertire tutta la miscela di cloruro di idrogeno sarebbe eguale al numero di molecole di cloro presenti.

In realtà è necessaria una assai minore quantità di energia. Accurate misurazioni della quantità di radiazioni fornite e di cloruro di idrogeno prodotto indicherebbero che ad un singolo quanto possono corrispondere da 10 000 a 1 000 000 di molecole di cloruro di idrogeno.

Poiché il quanto semplicemente non ha energia sufficiente per assolvere da solo ad un tal compito, deve intervenire qualche altro fattore. La spiegazione al presente accettata fu proposta nel 1918 dal chimico fisico tedesco Walther Hermann Nernst. Egli suggerì che la scissione di una molecola di cloro da parte di un quanto fosse solo un primo stadio della reazione. L'atomo di cloro prodotto avrebbe reagito con la molecola di idrogeno per produrre non solo una molecola di cloruro di idrogeno, ma anche un atomo libero:

$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$.

L'atomo libero di idrogeno poteva, a sua volta, reagire con una molecola di cloro per produrre un nuovo atomo libero di cloro:

$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$.

L'atomo di cloro avrebbe reagito a sua volta con una molecola di idrogeno e così via, col risultato di produrre una molecola di cloruro di idrogeno ad ogni successivo stadio.

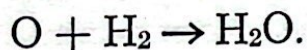
La funzione del quanto di energia è solo quella di avviare questa serie di reazioni; una « reazione a catena » come viene chiamata.

Sorge la domanda del perché la reazione a catena non continua finché tutte le molecole di idrogeno e di cloro non sono convertite in cloruro di idrogeno. La catena, effettivamente, non è eterna; presto o tardi viene coinvolta nella reazione qualche impurità presente nella miscela, come una molecola d'acqua o di ossigeno. Questa però non produrrà un atomo libero per sostituire quello impiegato, e allora la reazione a catena si arresta.

Anche in assenza di ogni impurità (eliminarne abbastanza per far procedere la catena a lungo non è così facile come si potrebbe credere) c'è ancora la possibilità che un atomo libero finisca col reagire con una molecola della parete del recipiente. C'è anche la possibilità che due atomi liberi vengano a collisione fra loro formando di nuovo la molecola e arrestando, così, ben due catene. Anche in condizioni ideali, dunque, una reazione a catena non può procedere indefinitamente.

Naturalmente una miscela che abbia una grande probabilità di arrestare ogni catena che venga avviata non ha molte probabilità di essere influenzata in misura evidente dalla radiazione luminosa. Per esempio, una

miscela di ossigeno e idrogeno non subisce in modo particolare gli effetti della radiazione luminosa. Anche se viene assorbito un quanto di energia abbastanza grande per scindere le molecole di ossigeno, basta che l'atomo libero di ossigeno urti una molecola di idrogeno per porre fine alla catena ancor prima che inizi:

$$O + H_2 \rightarrow H_2O.$$

Mi sono soffermato su qualche dettaglio intorno alla natura della luce e ai suoi effetti sulle reazioni chimiche perché alla fine del libro torneremo sull'argomento, per considerare un aspetto di grandissima importanza. Il compito che stiamo faticosamente seguendo, però, ci allontana per ora da questo argomento finale, e ci conduce invece verso molte altre singolari scoperte.

Capitolo 12

Stimolazione senza energia

Fermiamoci un momento per fare il punto della situazione. Abbiamo cominciato cercando una distinzione fra esseri viventi e non viventi, e questo ci ha portati a considerare la termodinamica delle macchine termiche.

Abbiamo però stabilito che gli organismi viventi non sono macchine termiche e, tuttavia, è possibile che essi ricavino energia da processi analoghi a quello della combustione. Con ciò siamo passati a considerare l'energia chimica e il modo in cui essa entra nelle leggi termodinamiche. È sorto, allora, il problema del perché proprio quelle reazioni che hanno luogo nella combustione e che si possono supporre connesse con il fenomeno della vita, benché siano classificate come spontanee dalla termodinamica, non appaiano, invece, come tali.

Siamo giunti, così, all'argomento del capitolo precedente: l'energia di attivazione che deve essere fornita per permettere che la reazione superi la barriera energetica.

A cosa può servirci tutto ciò nelle nostre considerazioni sulla natura della vita? Supponete che nel corpo umano avvengano reazioni simili a quelle implicate nella combustione. Si può presumere che anch'esse richiedano un'energia di attivazione, che dovrà essere fornita dal corpo affinché possano poi procedere spontaneamente e fornire a loro volta al corpo l'energia di cui abbisogna. Nulla, però, di ciò che abbiamo detto nel capitolo precedente sembra applicabile al caso dell'organismo vivente.

Ho descritto due modi con cui si può fornire l'energia di attivazione, con la luce e col calore, e sicuramente il corpo non sfrutta nessuno dei due. I nostri tessuti viventi non superano mai i 37°C circa di temperatura e questo semplicemente significa che non c'è sufficiente calore per fornire energia di attivazione alle reazioni di combustione. Ma, allora, come viene soddisfatta questa necessità nell'organismo vivente?

È possibile che questo costituisca, alfine, un chiaro esempio in cui il tessuto vivente disobbedisca alle leggi termodinamiche? Possiamo pure chiederci se non sia questo il criterio, a lungo cercato, per distinguere la vita e la non vita? Prima di prendere in considerazione questa possibile risposta al problema, vediamo se in qualche parte del mondo inanimato esistono fenomeni che possano far procedere una reazione spontanea, senza fornire l'energia di attivazione che è ordinariamente richiesta. Se così fosse, si potrebbe pensare che qualcosa di simile avvenga in un tessuto vivente.

Un primo importante esempio di un tale fenomeno venne alla luce preparando l'acido solforico.

L'acido solforico fu scoperto, insieme con altri acidi forti, nel Medio Evo come un importante, ma trascurato, prodotto dell'alchimia. (Gli alchimisti stessi, troppo spesso si interessavano inutilmente soltanto della produzione di oro, e dettero troppo poca importanza ai reali frutti del loro lavoro).

L'acido solforico è molto più forte del più forte acido noto agli antichi (l'acido acetico dell'aceto). Può provocare reazioni che acidi più deboli possono al più far procedere solo lentamente. Gli acidi forti, e in particolare l'acido solforico, hanno sempre rappresentato un'arma potente nel mondo della chimica, sia nella ricerca pura che nell'industria. In realtà anche oggi, a parte l'aria, l'acqua e, forse, il sale, sempre presenti, la sostanza usata più frequentemente e in maggior quantità nell'industria è l'acido solforico. Se ne produce ogni anno qualcosa come quindici milioni di tonnellate, ed è stato detto che il grado di industrializzazione di un paese può essere valutato dalla quantità di acido solforico che vi si consuma.

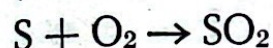
Si capisce come fosse importante sviluppare tecniche adatte ad una produzione economica e fortemente quantitativa; ma agli albori dell'era moderna la produzione era ancora difficile e limitata.

Ciò non era dovuto a difficoltà nel trovare la materia prima, lo zolfo (S), una sostanza nota anche agli antichi, abbastanza comune ed estratta per secoli con una certa facilità e in notevole quantità in luoghi come, per esempio, la Sicilia.

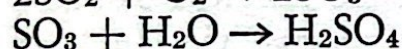
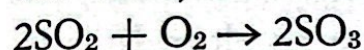
Lo zolfo brucia facilmente combinandosi con l'ossigeno in un gas dall'odore soffocante, chiamato « biossido di zolfo » o « anitride solforosa ». È questo gas il responsabile del familiare « odore di zolfo », e non lo zolfo stesso, che è privo di odore.

L'anidride solforosa può essere disciolta nell'acqua, dopo di che essa

si combina con la molecola dell'acqua per formare l'acido solforoso (H_2SO_3):

$S + O_2 \rightarrow SO_2$
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$

Questo è un acido solo moderatamente forte e inoltre è poco stabile. Non è ancora il desiderato acido *solforico*, il quale contiene un atomo di ossigeno in più: H_2SO_4.

Ma proprio aggiungere questo atomo è difficile. Senz'altro l'anidride solforosa può essere ulteriormente combinata con l'ossigeno per formare l'anitride solforica, o « triossido di zolfo » (SO_3). L'anitride solforica, a sua volta, in soluzione nell'acqua formerà l'acido solforico:

$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Il guaio in questo procedimento, che sulla carta sembra così immediato, è che, pur essendo spontanea, la combustione di anidride solforosa con ossigeno ha un'energia di attivazione così alta che in questo modo, attraverso la combinazione diretta, si possono produrre solo piccole quantità di anidride solforica. Nel corso del diciassettesimo secolo, e fino alla prima metà del diciottesimo secolo, perciò, l'acido solforico poteva essere prodotto solo a gocce, ed usato parsimoniosamente; occorreva una settimana di lavoro arduo per produrre un chilogrammo di acido solforico.

Finalmente, fra il 1740 e il 1750, un fabbricante di acido solforico, Joshua Ward, si accorse che poteva ottenere una maggiore quantità di acido solforico dalla stessa infornata, se aggiungeva salnitro (nitrato di potassio) allo zolfo. Io non so se ciò fosse avvenuto per caso, o nel tentativo di far bruciare lo zolfo più vivacemente facendone qualcosa di più simile alla polvere da sparo (che consiste di zolfo, salnitro e polvere di carbone), in ogni caso, quel signore brevettò il procedimento e il prezzo dell'acido solforico cadde decisamente.

Aumentando la produzione di acido solforico, questa non si effettua più in fragili apparecchiature di vetro ma in camere molto più grandi, fatte di piombo *. Il procedimento nel quale si brucia zolfo con aggiunta di nitrato viene chiamato « processo delle camere di piombo ».

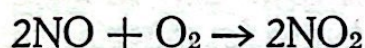
Per mezzo secolo i fabbricanti continuarono ad aggiungere nitrato, senza sapere il perché. Nel prodotto finale non appariva alcun composto azotato, ma in realtà, a conclusione del processo, nella camera restava il nitrato, che poteva essere usato ancora indefinitamente. Esso non portava alcun contributo alla reazione, almeno in apparenza, e non si consumava. Cosa ci stava a fare, allora?

* Il piombo resiste all'azione corrosiva dell'acido solforico (*N.d.T.*).

Nel 1806 due chimici francesi, Charles Bernard Désormes e Nicolas Clément, proposero una spiegazione basata su di un principio che ancor oggi viene accettato. Quando lo zolfo e il nitrato bruciano, si sviluppano due gas, il biossido di zolfo (SO_2) e il biossido di azoto (NO_2). Essi suggerivano che quest'ultimo cedesse un atomo di ossigeno al biossido di zolfo formando il triossido (SO_3), e restando ossido di azoto (NO):

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

L'ossido d'azoto avrebbe allora assorbito ossigeno dall'aria tornando allo stato di biossido:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

In tal modo il biossido avrebbe agito come un intermediario, passando un atomo di ossigeno al biossido di zolfo, prendendone un altro dall'aria, che poi avrebbe passato ancora al biossido di zolfo, e così via. In tutta questa frenetica attività il biossido d'azoto non si consumava e alla fine della reazione formava di nuovo il nitrato, che appariva immutato, come se non avesse preso parte alla reazione.

Dal tempo di Désormes e Clément il quadro è stato affinato e complicato. Oggi si sa che i biossidi di zolfo e d'azoto si combinano, insieme con acqua e ossigeno per formare un complesso « prodotto di addizione » il quale si decompone formando acido solforico e rigenerando il nitrato. Il principio, comunque, resta lo stesso: partecipazione e rigenerazione.

Da un punto di vista energetico è accaduto che l'alta energia di attivazione relativa alla combinazione diretta di anidride solforosa e ossigeno non è stata fornita; è stata evitata, « aggirata » (*figura 20*), eliminando per altro la combinazione diretta. L'anidride solforosa, invece, si combina con il biossido d'azoto (per formare il prodotto d'addizione, secondo il pensiero moderno) in una reazione che implica una molto minore energia di attivazione.

Badate che non state ottenendo qualcosa in cambio di nulla; le leggi della termodinamica valgono ancora, e le energie libere del biossido di zolfo, da una parte, e del triossido (o dell'acido solforico) dall'altra, restano le stesse.

L'andamento generale è in discesa in ambedue i casi, ma, invece di passare dal biossido al triossido superando una notevole barriera, si procede, grazie al nitrato, attraverso un paio di piccole gobbe. Questa interpretazione in termini di energia di attivazione fu messa in luce, per tutti i fenomeni di questo tipo, dal chimico fisico tedesco Wilhelm Ostwald, nel 1894.

Se immaginiamo che la reazione del biossido con ossigeno, per formare triossido, sia un viaggio da una valle all'altra più bassa, attraverso un alto passo montano, allora l'addizione del nitrato corrisponde ad aprire

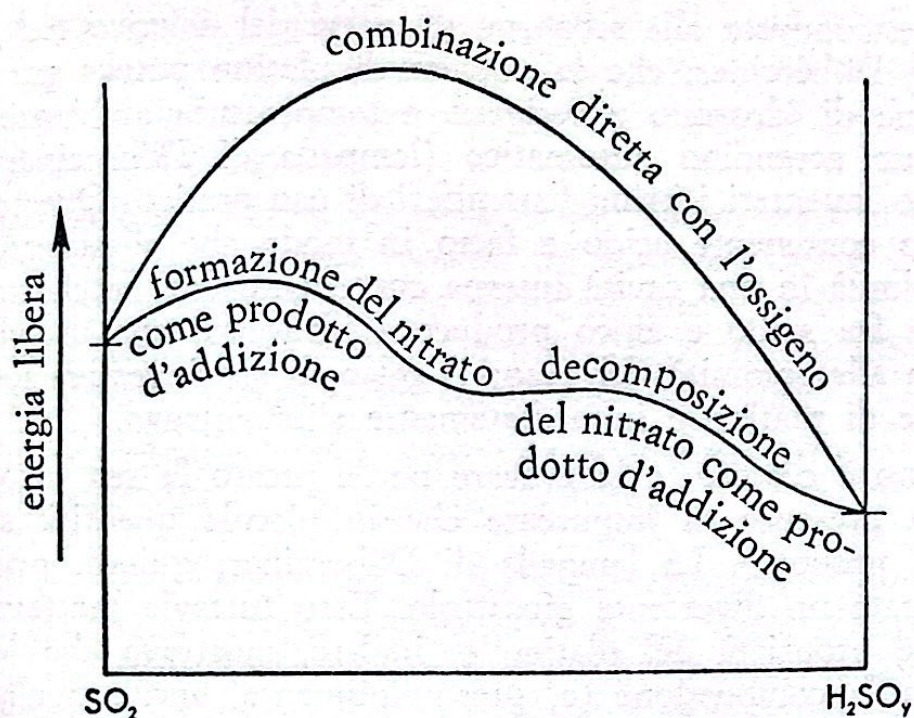



Fig. 20. L'aggiramento dell'energia di attivazione.

una nuova strada attraverso passi meno alti. Se i treni sono cronicamente a corto di combustibile, solo pochi riusciranno a compiere il percorso, su fino all'alto passo, e quindi il passaggio da una valle all'altra verrà effettuato raramente. L'apertura della nuova via incrementerà il traffico fra le due valli, anche senza aumentare la scorta di combustibile.

Durante il diciannovesimo secolo si trovarono sempre più numerosi esempi in cui piccole quantità di certe sostanze acceleravano, senza venir consumate, reazioni che interessavano quantità ben maggiori di materiali. Nel 1812, per esempio, il chimico russo Gottlieb Sigismund Kirchhoff scoprì che se faceva bollire dell'amido in acqua aggiungendovi un poco di acido solforico diluito, l'amido si dissociava e si formava uno zucchero identico a quello dell'uva (più tardi chiamato « glucosio »).

Se si tralasciava di aggiungere l'acido, questo non accadeva e l'amido semplicemente bolliva nell'acqua; inoltre, quando l'amido era dissociato per azione dell'acido, quest'ultimo non si consumava nel processo. La soluzione di zucchero alla fine era altrettanto acida che la sospensione d'amido all'inizio.

Ancora, il chimico inglese Humphry Davy scoprì, nel 1816, che la presenza di fili di certi metalli stimolava la combinazione di diversi vapori, come per esempio quelli di alcool, con l'ossigeno. Questo era particolarmente evidente con metalli rari e inerti, come platino e palladio.

Questa linea di ricerca condusse alla scoperta, da parte del chimico tedesco Johann Wolfgang Döbereiner, che la polvere di platino poteva provocare la combinazione di idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente. Egli concepì anche un accendino automatico (lampada di Döbereiner) anni prima che fossero inventati i primi fiammiferi di uso pratico. Questo consisteva di un vaso contenente acido e fatto in modo che si potesse far salire l'acido a volontà in una cavità interna contenente una bacchetta di zinco. La reazione fra acido e zinco produceva idrogeno, che usciva attraverso un'apertura alla sommità del vaso; il getto di gas investiva un contenitore di polvere di platino e immediatamente s'infiammava.

Naturalmente il platino è costoso, e la polvere perde presto la sua insolita proprietà, per la presenza di impurezze che in piccola quantità si trovano nell'idrogeno prodotto. La lampada di Döbereiner, quindi, può essere al più considerata un divertente giocattolo. Esso tuttavia metteva in risalto la singolare proprietà del platino e, inoltre, mostrava che le reazioni connesse con la combustione (e, presumibilmente, anche quelle che avvengono nel corpo umano) si potevano provocare anche a temperatura ambiente, senza bisogno di fornire energia di attivazione (il che ci eravamo proposti di scoprire all'inizio di questo capitolo).

Nel 1836 questi e molti altri esempi di tali fenomeni vennero presi in considerazione dal chimico svedese Jöns Jakob Berzelius, il quale, a quei tempi, dominava il mondo della chimica, interessandosi efficacemente ad ogni novità, in un campo che stava rapidamente sviluppandosi.

Berzelius correlò fra loro i vari esempi del fenomeno venuti disordinatamente in luce, sottolineò la loro importanza e suggerì che il fenomeno venisse chiamato « catalisi », da una parola che in greco significa « spezzare », e può essere stata ispirata dalla dissociazione dell'amido in zucchero, in presenza di acido. Il termine venne accettato ed è ancora in uso.

Ogni sostanza che con la sua sola presenza in piccole quantità (a volte molto piccole, senza dubbio) accelera una reazione fra altre sostanze in quantità più grandi, e senza essere essa stessa consumata o sostanzialmente alterata, è un « catalizzatore ». L'acido è un catalizzatore per la reazione di dissociazione dell'amido in zucchero. Il platino è il catalizzatore che provoca la reazione fra idrogeno e ossigeno a temperatura ambiente. Il biossido d'azoto è il catalizzatore che agisce nella produzione di acido solforico nel processo delle camere di piombo.

Le nuove scoperte, frattanto, posero fine al predominio del processo delle camere di piombo, che ad esse aveva proprio dato l'avvio. Nel 1831 un chimico inglese, Peregrine Phillips, scoprì che il platino poteva essere usato per catalizzare la conversione del biossido di solfo in triossido in modo più efficace che il nitrato, e brevettò il procedimento. Questo nuovo « processo di contatto », nel quale l'anidride solforosa veniva a

contatto con il platino per combinarsi con l'ossigeno, sostituì il processo delle camere di piombo nel giro di un secolo, dopo che furono scoperti altri metodi per evitare che il platino perdesse le proprietà catalitiche troppo presto.

Si può essere tentati di pensare che fattori come il calore e la luce siano anch'essi catalizzatori, poiché un poco di calore accelera una reazione, mentre un poco di luce fa esplodere una miscela di idrogeno e cloro, che prima se ne stava inerte. Un processo di questo tipo viene effettivamente considerato spesso come catalizzato dalla luce.

È uso comune, però, chiamare « catalizzatori » e applicare il termine « catalisi » solo alle sostanze materiali.

È piuttosto facile vedere che un catalizzatore come il biossido d'azoto o un acido possono realmente prendere parte ad una reazione ed essere poi rigenerati; sono sostanze attive, le quali partecipano alle reazioni chimiche ogni volta che se ne dia la possibilità. Questo non è, invece, il caso del più spettacolare catalizzatore scoperto nel diciannovesimo secolo: il platino.

Il platino è un metallo inerte, che si combina con altre sostanze con la massima riluttanza e dietro le più incalzanti sollecitazioni (per parlare metaforicamente). Ma allora, come può intervenire in certe reazioni chimiche per provocare combinazioni catalizzate? Che esso intervenga sembra inevitabile, poiché è impensabile che eserciti semplicemente una influenza mistica sulle molecole.

Nel 1833 lo scienziato inglese Michael Faraday suggerì un'idea sull'argomento. Si accorse che un foglio di platino ben pulito catalizzava la combinazione di idrogeno e ossigeno, ma anche che una piccola quantità di monossido di carbonio, aggiunta alla miscela, poneva rapidamente fine al fenomeno di catalisi. Il monossido di carbonio « avvelenava » il platino (c'è qui una interessante analogia con la respirazione: un poco di monossido, aggiunto all'ossigeno che respiriamo, ci avvelena in breve tempo).

Faraday immaginò che idrogeno e ossigeno formassero sottili pellicole sulla superficie del platino, e venissero, così, a trovarsi molto più vicini fra loro, che non nella miscela gassosa. Un tale ravvicinamento equivaleva a quella che, nella miscela libera, si poteva ottenere solo con forti pressioni, e si sapeva bene che l'aumento di pressione su una miscela gassosa ne accelerava la combinazione. Faraday ne dedusse, allora, che il monossido di carbonio, se presente anche in piccole quantità, poteva formare preferenzialmente un sottile strato sulla superficie del platino occupandola in modo che né ossigeno né idrogeno potessero più raggiungerla, e bloccando la catalisi.

Questa opinione, che la superficie di un catalizzatore abbia importanza, (« catalisi di superficie ») è ancora la più diffusa, sebbene abbia subito qualche affinamento. La semplice esistenza di uno strato di gas su una tale superficie non è apparentemente una buona spiegazione, poiché la forte pressione, di cui è l'equivalente, non può accelerare sufficientemente la reazione, almeno sulla base delle più aggiornate conoscenze che Faraday poteva raccogliere.

Nel 1916 il chimico americano Irving Langmuir modificò la teoria di Faraday suggerendo che lo strato di gas fosse trattenuto da legami chimici con gli atomi del platino alla superficie.

Gli atomi di platino che stanno alla superficie non sono completamente circondati da altri atomi di platino e quindi i loro legami non sono tutti impegnati. I legami che si affacciano verso l'esterno restano disponibili per agire come forze attrattive fra gli atomi di platino (Pt) e quelli di altre sostanze. Le superiori proprietà catalitiche della polvere di platino potrebbero essere attribuite al fatto che nella polvere si ha una maggiore superficie a parità di peso, e sulle innumerevoli superfici delle innumerevoli particelle si affaccia una percentuale molto maggiore di atomi del platino.

Si può immaginare, dopo tutto, che il platino reagisce con l'ossigeno; tutti gli atomi di platino alla superficie, ancorando atomi d'ossigeno, formano un composto, un « ossido di platino ». L'energia d'attivazione è molto bassa sia per la formazione di questo ossido che per la combinazione dell'idrogeno con l'ossigeno di questo ossido (in confronto con la combinazione con le molecole di ossigeno libere all'interno della miscela gassosa). La combinazione procede allora rapidamente, poiché l'energia cinetica, che le molecole di gas posseggono alla temperatura ambiente, è più che sufficiente per fornire la necessaria energia d'attivazione.

A combinazione avvenuta, gli atomi di platino si ritrovano attaccata una molecola d'acqua, ma questo legame è molto debole, e il martellamento delle molecole di gas basta a spezzarlo. La molecola d'acqua lascia libero di nuovo l'atomo di platino, che può legare a sé un altro atomo di ossigeno.

L'avvelenamento del platino da monossido di carbonio è dovuto alla facilità con cui l'atomo di platino si lega alla molecola di monossido, così come a quella di ossigeno. La molecola di monossido, una volta legata, non reagisce con l'idrogeno (né con niente altro, nel sistema) per formare una molecola legata debolmente, ma resta nella sua posizione.

Ogni atomo di platino occupato da una molecola di monossido di carbonio resta sempre occupato, e in breve il potere catalitico rispetto all'idrogeno e all'ossigeno scompare.

Neppure la catalisi di superficie altera le fondamentali relazioni energe-

tiche in una combinazione. Essa può deviare il corso di una reazione attraverso fasi di minore energia d'attivazione, ed accelerare il processo nel suo insieme, ma non altera e non può alterare la differenza complessiva di energia libera in una reazione.

Ciò significa che un catalizzatore non può invertire il verso di una reazione spontanea. Se l'idrogeno si combina spontaneamente con l'ossigeno per formare acqua, un catalizzatore può accelerare il processo abbassando l'energia d'attivazione, ma nessun catalizzatore può provocare una massiccia dissociazione dell'acqua in idrogeno e ossigeno, senza niente più che il moto molecolare a temperatura ambiente come sorgente di energia.

In ogni reazione reversibile, inoltre, la posizione del punto d'equilibrio (che, ricorderete, è il punto di minima energia libera) non è alterata dalla presenza di un catalizzatore. Quest'ultimo può accelerare (effettivamente) la reazione in ambedue i sensi e permettere di raggiungere prima il punto d'equilibrio, ma non può alterarne la posizione neppure d'un poco.

Con queste considerazioni sulla catalisi nel nostro bagaglio, siamo ormai equipaggiati di alcuni fondamentali concetti e possiamo volgerci alfine allo studio del tessuto vivente. Nella seconda parte di questo libro spero di mostrarvi fino a qual punto si possono applicare questi concetti, derivati dai fenomeni del mondo inanimato, alla delicata attività che anima il corpo umano.

Parte seconda

Il corpo

Capitolo 13

Ancora sul problema della vita e della non vita

Ciò che sappiamo sulla conservazione dell'energia e l'aumento dell'entropia, sull'energia libera e la catalisi, deriva da considerazioni sul mondo inanimato. Era mia intenzione, dedicando la prima parte di questo libro alla descrizione di queste scoperte, utilizzarle per spiegare il funzionamento interno dei tessuti viventi.

Ma questo presuppone che le generalizzazioni basate sui fenomeni inanimati possano essere applicate alle cose viventi. Questa ipotesi è valida? In altre parole le leggi di natura che governano il comportamento di una roccia e il comportamento della lucertola che giace su di essa, sono le stesse?

Per molto tempo nella storia dell'uomo questa domanda sarebbe parsa veramente insulsa, e la risposta sarebbe stata, senza esitazione, un bel « NO! ». Mentre io ho dedicato molte pagine a preparare le basi di una distinzione fra vita e non vita, ammettendo così che tale distinzione è molto difficile a farsi, di tale difficoltà non si aveva neppure il sospetto fino a cento anni fa. Piuttosto si era sempre creduto, fino ad allora, che la distinzione fra vita e non vita fosse assolutamente ovvia. Chi poteva essere tanto ingenuo o malaccorto da non vedere la differenza sostanziale di natura e comportamento fra un sasso e una lucertola!

In realtà sembra molto naturale dividere gli oggetti dell'universo, senza confusione e ambiguità, in tre grandi classi: il mondo inanimato, costituito dalla terra e dal mare, dalle rocce, dalla sabbia e dall'aria; il mondo vegetale, costituito di oggetti che nascono, vivono e muoiono, ma hanno radici nel terreno e non possono muoversi da soli; infine il mondo animale, formato di individui che nascono, vivono e muoiono e che, in più, possono muoversi a loro piacimento.

Il pensiero umano aveva voluto fare una distinzione fra piante e animali, che pure sono molto meno distinti fra di loro che col regno minerale.

Ma da un lato il fatto che l'uomo poteva utilizzare come cibo sia membri del regno vegetale che del regno animale, dall'altro la comparsa del microscopio nel diciassettesimo secolo, e la conseguente scoperta di forme di vita troppo piccole per essere viste ad occhio nudo, confusero nuovamente le classificazioni, perché per molti microorganismi non si poteva stabilire con chiarezza se appartenessero all'uno o all'altro regno.

Allora sembrò naturale una suddivisione più ampia: il mondo animato da una parte, comprendente sia piante che animali, e il mondo inanimato dall'altra.

Così, sicuramente, si avrebbe avuto a che fare con due gruppi di oggetti di natura completamente differente e quindi, come era quasi inevitabile supporre, con due gruppi diversi di leggi di natura. Dunque, all'inizio del diciannovesimo secolo la distinzione fra vita e non vita e l'esistenza di due sistemi di leggi veniva accettata senza discussione.

E questo valeva non solo per gli oggetti singoli, come la roccia e la lucertola, ma anche per le sostanze chimiche che costituiscono gli oggetti stessi.

Frantumate un sasso e la polvere rimane ferma e inerte; è immutabile col tempo. Mescolatela con dell'acqua, poi fate evaporare per riscaldamento e la polvere riacquista il suo aspetto. Scaldate la polvere finché diventa incandescente, poi raffreddatela ed essa rimane essenzialmente immutata.

D'altra parte, se triturate una lucertola avrete una massa morbida di carne sanguinolenta che in breve tempo sarà putrefatta e maleodorante e sarà cibo ai vermi. Scaldate la carne ed essa friggerà e si carbonizzerà fino ad essere irriconoscibile. E quando la raffredderete non tornerà più al suo stato originario.

Questa differenza radicale di comportamento sussiste se si lavora con una sostanza chimica estratta dalla massa generica. Da un minerale è possibile isolare silicato di alluminio o rame allo stato puro; da un organismo vivente zucchero oppure olio; ma mentre il silicato di alluminio o il rame possono essere riscaldati e poi raffreddati senza cambiamenti sostanziali, se si riscalda lo zucchero questo si carbonizza e non è più zucchero, mentre l'olio brucia e ciò che resta non è più olio.

La distinzione fra questi due tipi di sostanze si impose ai chimici fin dagli albori della scienza. Nel diciassettesimo secolo, per esempio il chimico tedesco Johann Rudolf Glauber lavorò con sostanze estratte sia dal mondo animato che da quello inanimato. Dal regno minerale egli preparò cristalli di solfato di sodio in cui ciascuna molecola, come ora sappiamo, è liberamente associata con dieci molecole d'acqua. Tale libera associazione è espressa simbolicamente nella formula da un punto (·) e il « sale di Glauber » (come ancora si usa chiamarlo qualche volta) ha

la formula $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Dal mondo organico Glauber preparò sostanze come acetone e benzene.

Tutte queste sostanze possono essere modificate con un lieve riscaldamento. C'è però una differenza: il sale di Glauber perde le sue molecole d'acqua lasciando il solfato di sodio anidro, ma non appena vi si aggiunge dell'acqua, in una quantità qualsiasi, si riformano i cristalli del sale di Glauber, identici a quelli che erano stati riscaldati.

D'altro canto, se vengono riscaldati il benzene o l'acetone, essi prendono fuoco e nessuno sforzo varrebbe a ritrasformare i vapori in acetone o benzene con mezzi semplici come raffreddare o aggiungere acqua.

Era come se le sostanze chimiche ottenibili dal mondo inanimato mostrassero l'inerzia e la stabilità delle rocce da cui erano ottenute, mentre i composti chimici estratti dagli esseri viventi conservassero la delicatezza e la fragilità della vita. O viceversa, rovesciando la proposizione potremmo affermare che le rocce sono inerti e insensibili perché composte di sostanze inerti e insensibili, mentre gli organismi, composti di sostanze instabili e fragili, sono per questo, essi stessi mutevoli, delicati e sensibili.

Nel 1807, Berzelius rese evidente tale distinzione introducendo la parola « organico » per le sostanze ottenute dagli esseri viventi, o dai loro prodotti di decomposizione e « inorganico » per le sostanze provenienti dal mondo inanimato. In accordo con la concezione che vi fossero due gruppi di leggi naturali, uno per la vita e l'altro per la non vita, la chimica fu divisa in due grandi branche: la « chimica organica » e la « chimica inorganica ».

Dato che i composti chimici organici erano prodotti solo negli organismi viventi e mai nel mondo inanimato, sembrò naturale supporre che essi richiedessero, per la loro formazione, la scintilla della vita, la « forza vitale ». Se questo fosse corretto allora ne seguirebbe che un chimico, col suo fuoco e il suo mantice e i suoi acidi non potrebbe ottenere un composto organico da uno inorganico perché nessuno dei suoi attrezzi o agenti chimici possiede la forza vitale richiesta.

Il più grande sostenitore di questo punto di vista era Berzelius stesso e dovette subire un duro colpo quando il suo allievo, il chimico tedesco Friedrich Wöhler, riuscì a sconvolgere le sue teorie, nel 1828. Wöhler era un chimico inorganico che, fra i primi, fu in grado di separare alluminio e berillio ragionevolmente puri e che intravvide anche nuovi metodi per preparare il nichel. All'epoca della sua scoperta cruciale egli era intento a riscaldare del cianato d'ammonio, una sostanza considerata tipicamente inorganica. Wöhler trovò, con profondo stupore, che nel processo di riscaldamento le proprietà del cianato d'ammonio mutavano completamente. Ciò che gli rimaneva era, al contrario, una sostanza con tutte le

proprietà dell'urea, sostanza organica al di fuori di ogni discussione e che è la sostanza prima che si trova disciolta nell'urina dei mammiferi.

Dunque era stato possibile trasformare una sostanza inorganica in una organica, per semplice riscaldamento. Non c'era stato bisogno di nessuna « forza vitale ». Wöhler ripeté più e più volte l'esperimento prima di azzardarsi a darne l'annuncio, ma quando si decise a farlo, il risultato fu confermato e, come accade di frequente nella storia della scienza, altri chimici iniziarono ben presto ad annunciare di aver realizzato la sintesi di sostanze organiche dalle inorganiche.

La scoperta di Wöhler era stata importante non tanto dal punto di vista chimico, perché la reazione chimica che egli aveva fatto era piuttosto semplice in se stessa, ma piuttosto dal punto di vista psicologico. Egli era riuscito a fare crollare la barriera, che era parsa irremovibile, fra mondo animato e mondo inanimato. La teoria della forza vitale era stata intaccata e gli scienziati erano adesso più pronti a credere che, in qualche modo, le stesse leggi di natura si potessero applicare a tutti gli oggetti, viventi e non viventi.

Ora che la distinzione fra esseri viventi e non, era stata rimossa cominciarono a profilarsi molte somiglianze fra gli uni e gli altri che, già notate dagli studiosi quando tale tendenza non era ancora di moda, cominciarono a giuocare un ruolo importante nel pensiero scientifico. La principale fra queste fu la funzione dell'aria.

L'uomo e gli altri animali terrestri, che i primi studiosi avevano potuto osservare, dovevano respirare aria per vivere, e l'aria respirata doveva essere ragionevolmente pura. In un luogo chiuso, gli animali diventavano sempre più torpidi e infine morivano, come se, respirando, essi avessero esaurito una qualche parte vitale dell'aria, anche se questa, all'occhio umano, poteva apparire inalterata.

Questo ricordava il comportamento del fuoco. Il fuoco sfavilla quando lo investe una corrente d'aria, mentre tremola, si abbassa e muore quando è tenuto in un luogo chiuso. (In verità, generalmente ciò che si brucia sono sostanze organiche, come legno o carbone, quindi si potrebbe dedurre erroneamente che ancora una volta vi fosse implicato il fenomeno della vita, anche se indirettamente. Comunque le stesse cose accadono per l'idrogeno o il solfo, entrambi assolutamente e indiscutibilmente inorganici).

Già nel 200 dopo Cristo il medico romano Galeno aveva intuito che la comprensione dei princìpi della combustione avrebbe portato a comprendere quelli della respirazione; le sue predizioni cominciarono ad avverarsi coi lavori di Lavoisier.

Quando Lavoisier ebbe dimostrato, nel lontano 1770, che l'aria era for-

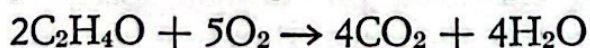
mata di ossigeno e azoto, poté anche dimostrare facilmente che era l'ossigeno che permetteva la combustione e, quindi, la vita. Di più, egli dimostrò che l'aria espirata era non solo più povera di ossigeno, ma anche, proporzionalmente, più ricca di anidride carbonica che non quella inspirata. Studi più attenti, però, convinsero Lavoisier che l'anidride carbonica presente nell'aria espirata non era sufficiente a giustificare la diminuzione di ossigeno. Doveva quindi esserci qualcosa d'altro, oltre al carbonio, con cui l'ossigeno si combinava.

Quando, nel 1781, il chimico inglese Henry Cavendish dimostrò che lo idrogeno bruciato in atmosfera d'ossigeno produceva acqua, la questione apparve improvvisamente chiara a Lavoisier. L'aria espulsa conteneva una certa percentuale di umidità e le molecole degli alimenti certamente contenevano idrogeno. Nel processo della respirazione, l'ossigeno doveva combinarsi con l'idrogeno come col carbonio e produrre sia acqua che anidride carbonica. Bruciando del legno accadeva la stessa cosa; l'ossigeno si consumava mentre veniva prodotta acqua e anidride carbonica.

Indubbiamente sarebbe stato troppo azzardato a quell'epoca fare un paragone così stretto fra mondo animato e mondo inanimato, ma quando Wöhler ebbe ottenuto l'urea sintetica e le barriere fra i due mondi furono infrante, il confronto sembrò inevitabile.

Con la nuova convinzione che le leggi della chimica organica fossero simili, se non addirittura identiche, a quelle della chimica inorganica, l'interesse per la chimica organica crebbe in modo straordinario. I chimici cominciarono ad analizzare le sostanze organiche e ad utilizzare le teorie atomiche che si andavano sviluppando, per tentare di ricavare formule anche per esse, come per le sostanze inorganiche.

Cominciò ad apparire in modo chiaro che le sostanze organiche, per esempio nei cibi, erano costituite prevalentemente di carbonio, idrogeno e ossigeno — pressappoco nelle proporzioni di due atomi di carbonio per quattro di idrogeno e uno di ossigeno — e, in quantità minore, di azoto; in più vi erano piccole percentuali di zolfo, fosforo, ecc. che per ora trascureremo. Per rappresentare una delle reazioni tipiche che avvengono nell'organismo umano, se scriviamo la formula del cibo come C_2H_4O, possiamo immaginare una equazione del tipo:

$$2C_2H_4O + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O$$

La composizione del legno non è poi troppo differente da quella del cibo in generale (anche se, forse, per il legno sarebbe più adatta una formula del tipo $C_2H_4O_2$) e anche il legno si combina con l'ossigeno per produrre acqua e anidride carbonica. È chiaro allora, che dal punto di vista chimico, sia il corpo che una macchina a vapore derivano la loro energia dalla stessa sorgente fondamentale: dalla combinazione degli atomi di carbonio e idrogeno con quelli di ossigeno.

Un simile ragionamento è come una doccia fredda per schiarire le idee a coloro che amano considerare il corpo come qualcosa di completamente distinto e infinitamente superiore a qualsiasi ordigno meccanico. D'accordo, la somiglianza non è assoluta: bruciando del legno si producono luce e calore mentre il cibo che brucia nel nostro corpo produce, al più, appena un moderato calore e niente affatto luce.

Potrebbe sorgere allora la questione se questa differenza così grossa non possa indicare differenze più fondamentali. Dato che il corpo umano, (e gli organismi viventi in genere) produce energia in modo diverso da una fiamma, non potrebbe darsi che lo facesse in maniera molto più efficiente? Vale a dire non potrebbero i tessuti viventi oltrepassare i limiti posti alle inanimate macchine a vapore da uomini come Carnot? Anche il corpo deve obbedire alle leggi della termodinamica che si andarono elaborando nel diciannovesimo secolo, o può trovare nei cibi una sorgente di energia che le macchine termiche non potrebbero mai trovare nel legno o nel carbone?

Per decidere ciò, esaminiamo più da vicino la natura degli alimenti.
Fin dai tempi antichi l'uomo non aveva potuto fare a meno di notare che i cibi che andava preparando erano costituiti dai più diversi tipi di materiali, dalle proprietà più disparate.

C'era, per esempio, la bianca e insapore sostanza, facilmente polverizzabile, che egli otteneva dal grano o dal riso e il cui principale componente era quello che oggi si chiama « amido ».

C'erano poi sostanze dolci nei frutti e nel miele. Dal succo di certe piante, come le canne, che sono particolarmente ricche di tale sostanza, lo « zucchero » poteva essere ottenuto addirittura allo stato solido. Impararono ad ottenerlo, forse per primi, gli antichi abitanti dell'India nel lontano 400 a. C. Col tempo dovette raggiungere Roma, dove gli fu attribuito il nome latino di *saccharum*, derivato probabilmente dal nome indù d'origine.

Non fu che nel Medio Evo che in Europa lo zucchero giunse con abbondanza, portato dai Crociati.

Nel diciannovesimo secolo ci si accorse che c'era più di una specie di zucchero. Nel 1802 il chimico francese Joseph Louis Proust, che lavorava in Spagna, portò con sé al suo ritorno una sostanza ottenuta dall'uva che somigliava moltissimo allo zucchero, essendo bianca, cristallina, dolce e solubile in acqua; eppure non era zucchero ordinario, perché non era così dolce né così solubile in acqua come lo zucchero comune. Proust distinse fra « zucchero di canna » e « zucchero d'uva ». Un altro tipo, che dieci anni prima era stato isolato dalla mela fu da lui chiamato « zucchero di frutta ».

È ora consuetudine dare ai vari zuccheri nomi che terminano col suffisso « -osio »; così lo zucchero di canna e di frutta divengono rispettivamente « saccarosio » e « fruttosio » mentre lo zucchero d'uva prende il nome di « glucosio », da un vocabolo greco che significa « dolce », anche se questo, dei tre, è il meno dolce. Uno zucchero isolato dal latte (e che si tròva anche in altre sostanze) è detto « zucchero di latte » o « lattosio ». Quando si adopera la parola « zucchero » da sola, si intende sempre riferirsi al « saccarosio ».

Nel 1812, come ho detto nel capitolo precedente, Kirchhoff fece la scoperta, invero sorprendente, che l'amido poteva essere convertito in glucosio se veniva riscaldato con un poco di acido. Si poteva dunque pensare che la sua molecola fosse costituita di un certo numero di molecole di glucosio legate insieme in qualche maniera. L'operazione di bollire l'amido in acqua acidulata provocava la rottura di questi legami, liberando il glucosio.

Intorno al 1819 il chimico francese M. H. Braconnot aveva bollito segatura, tela, corteccia d'albero, paglia e materiali di altre piante in acqua acidulata e aveva trovato che, in tutti i casi, si era liberato glucosio: la sostanza contenuta in questi prodotti non commestibili del regno vegetale, come l'amido, era fatta di unità di glucosio e non era tuttavia glucosio, appunto perché non era commestibile. Essa richiedeva un nome diverso. Dato che risultava essere la stessa sostanza che indurisce, circondandole e proteggendole, le cellule delle piante, fu chiamata « cellulosa » dal chimico francese Anselm Payen (questo iniziò la serie dei termini in « oso »).

Il chimico francese Joseph Louis Gay-Lussac analizzò la composizione chimica dello zucchero e delle sostanze con esso collegate. Egli trovò che per ogni atomo presente nella molecola, erano presenti due atomi di idrogeno e uno di ossigeno. Gli apparve allora chiaro che, poiché due atomi di idrogeno e uno di ossigeno formano una molecola d'acqua, lo zucchero doveva essere costituito da un certo numero di atomi di carbonio, a ciascuno dei quali doveva essere legata una molecola d'acqua.

Quindi egli chiamò l'intero gruppo di sostanze — amido, cellulosa e i vari zuccheri — « carboidrati ». Le molecole di queste sostanze risultarono in seguito avere una struttura molto più complicata di questa, ma il nome rimane tuttora e durerà certamente per sempre.

Si è determinato che la molecola di glucosio contiene sei atomi di carbonio e che, quindi, la sua formula si può scrivere $C_6H_{12}O_6$; noi possiamo prendere questa come la formula tipica dei carboidrati.

Un altro genere di sostanze ottenute dai generi alimentari fin dai primi tempi sono i grassi e gli olii. I grassi sono solidi bianchi e morbidi,

mentre gli olii sono liquidi ma, sotto gli altri punti di vista, del tutto simili ai grassi e sono giustamente indicati con lo stesso termine « lipidi », dal vocabolo greco che significa « grasso ». I lipidi non sono solubili in acqua e sono tipicamente untuosi al tatto.

Circa all'epoca in cui Braconnot studiava la chimica dei carboidrati, un altro chimico francese, Michel Eugène Chevreul studiava i lipidi.

Col suo lavoro scoprì che anche i lipidi, come i carboidrati, erano costituiti di una combinazione dei tre elementi, carbonio, idrogeno, e ossigeno. La differenza principale stava nel fatto che era presente relativamente poco ossigeno. La molecola tipica dei lipidi, così come è nota oggi, dovrebbe avere la formula $C_{57}H_{104}O_6$.

Un terzo componente delle sostanze alimentari, molto diverso sia dai carboidrati che dai lipidi, venne scoperto disciolto nel bianco dell'uovo (o « albume », dal latino). Tali sostanze formano soluzioni che, come l'albume, sono dense e viscose. Riscaldate appena, coagulano e non è più possibile, in nessun modo, scioglierle di nuovo. Un mite calore cambia le loro proprietà in modo permanente.

L'intera famiglia delle « sostanze albuminose », che si trovano in soluzioni viscose e quasi sempre coagulano per riscaldamento, furono isolate verso la fine del diciannovesimo secolo. Esse comprendevano sostanze derivanti dal sangue, dal latte e anche dalle piante.

Ciò che soprattutto distingue questo gruppo dai carboidrati e dai lipidi è che le sostanze albuminose non sono costituite solamente di carbonio, idrogeno e ossigeno, ma contengono sempre azoto e, spesso, solfo e anche fosforo. Questo fu sufficiente ad indicare che la formula delle sostanze albuminose era più complicata che quella delle altre classi di elementi e, di fatto, ogni tentativo compiuto al principio del diciannovesimo secolo per scoprirla, fallì.

Il chimico olandese Gerardus Johannes Mulder tentò di ravvisare, nel 1838, la molecola base in una molecola di appena ottantotto atomi, e di dimostrare che parecchie sostanze albuminose potevano essere ottenute variando il numero di questi, oltre a mescolarvi poche molecole contenenti solfo e azoto. Questo disegno fallì completamente; tuttavia permise di introdurre nel vocabolario un nuovo importante termine.

Per suggerimento di Berzelius, inveterato coniatore di parole, Mulder chiamò questa molecola base « proteina », dal greco, che significa « di importanza primaria ». Egli infatti era convinto che questa unità fosse di importanza fondamentale nella struttura delle sostanze albuminose.

Il nome è stato poi applicato all'intera molecola ed è universalmente usato in questo senso.

Nel 1827 il chimico inglese William Prout (da non confondersi col chimico francese suo contemporaneo Proust) già suggeriva che le sostanze organiche degli alimenti e degli organismi dovevano essere costituite essenzialmente delle tre classi di composti chimici che ora chiamiamo carboidrati, lipidi e proteine: questo è risultato vero ed è ora generalmente accettato. A dire il vero questi tre tipi di sostanze non sono sufficienti a *formare* da soli tutti i tessuti; ci sono anche componenti inorganici, per esempio nelle ossa, e naturalmente l'acqua. Ci sono anche composti organici, come certe sostanze chiamate « acidi nucleici » che sono di importanza fondamentale per la vita, eppure non rientrano in nessuna delle tre classi.

Tuttavia i carboidrati, i lipidi e le proteine costituiscono quasi tutti i composti organici, e quindi possiamo concentrare la nostra attenzione su di essi.

L'analisi delle sostanze organiche, nella prima metà del diciannovesimo secolo, portò a distinzioni fra sostanza organica e sostanza inorganica, di un genere completamente nuovo. Da un lato tutte le sostanze ottenute dagli organismi, che possedevano le proprietà caratteristiche delle sostanze organiche contenevano atomi di carbonio e idrogeno nelle molecole; di solito era presente anche l'ossigeno, spesso l'azoto e, qualche volta, solfo o altro.

D'altra parte le tipiche sostanze inorganiche contenevano spesso nelle loro molecole atomi di idrogeno, ossigeno, azoto, solfo e di molti altri elementi; ma raramente contenevano carbonio. (Un esempio di composto, generalmente considerato inorganico, che contiene carbonio è il calcare, o carbonato di calcio).

Questo spiegava la infiammabilità dei composti organici: dato che il carbone stesso e l'idrogeno erano infiammabili, qualsiasi molecola contenente un gran numero di atomi di idrogeno e carbonio era altamente infiammabile. È la costituzione chimica che conta a questo riguardo, e non la mistica influenza di qualche forza vitale.

Una seconda distinzione fra sostanze organiche e inorganiche poggia sulle dimensioni della molecola. Anche le più grosse molecole inorganiche sono relativamente piccole e non contengono più di una dozzina di atomi, più o meno. Il glucosio, che è una molecola organica abbastanza piccola, contiene 24 atomi, mentre la molecola tipica di un lipide ne contiene 170 circa. Le molecole degli amidi e delle proteine contengono atomi a migliaia e forse anche a milioni.

Quindi, è a causa della struttura ingombrante ed instabile che le molecole organiche si decompongono per riscaldamento, e cambiano le loro

proprietà, spesso anche solo scaldandole appena, e non, ancora, per una mistica connessione con la vita.

La prova di ciò venne dopo il 1850, quando i chimici impararono a sintetizzare non solo composti identici a quelli isolati dai tessuti, ma miriadi di altri composti dalle grosse molecole, fatte di carbonio, idrogeno e altri elementi, che non si trovavano in natura. Questi, pur non derivando da nessun organismo vivente, pure avevano le stesse proprietà di composti organici; infatti erano infiammabili, delicati e instabili: « organici » in tutto e per tutto.

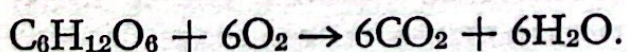
Gradualmente, durante il diciannovesimo secolo, la distinzione fra organico e inorganico si andò orientando verso fattori puramente chimici e non fu più imperniata sulla vita e non vita. Poiché la caratteristica di formare le grosse molecole, tipiche dei composti organici, dipendeva dalle proprietà particolari dell'atomo di carbonio (come si era alfine provato) la distinzione più semplice era di considerare la chimica organica come quella delle molecole che contengono carbonio, la chimica inorganica quella delle altre.

Questa suddivisione può non sembrare equa, e non lo è, difatti, ma non nel senso in cui sembrerebbe a prima vista. La capacità che ha l'atomo di carbonio, di legarsi in combinazioni di una varietà quasi senza limite, fa sì che il numero totale dei composti di questo solo elemento attualmente noti sia di gran lunga più grande che per tutti gli altri elementi presi insieme. E questo numero cresce di anno in anno.

L'aver stabilito, anche se in maniera così approssimativa, quale fosse la natura chimica del cibo, permise di interpretare in maniera un po' più quantitativa le misure fatte sulla respirazione degli esseri viventi.

Lavoisier, per esempio, aveva reso un grande servizio alla chimica, perseverando nelle sue accurate misure. Era stato infatti il primo a tentare di determinare le quantità esatte di ossigeno consumato nella respirazione e di anidride carbonica prodotta. Ma anche se avesse avuto a disposizione l'attrezzatura adatta per ottenere risultati perfettamente accurati, non avrebbe potuto servirsene in alcun modo.

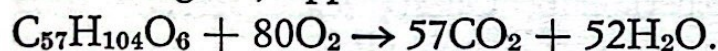
Adesso invece, che qualcosa di più si sapeva circa le molecole che dovevano trovarsi negli alimenti, era possibile dare una interpretazione della sparizione dell'ossigeno e della formazione, al suo posto, dell'anidride carbonica. Supponiamo, per esempio, di considerare il glucosio come un comune combustibile, di dargli fuoco e lasciarlo bruciare. L'equazione che rappresenta tale combinazione di glucosio e ossigeno, opportunamente bilanciata, sarebbe:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$

Da questa equazione, che ovviamente non si sarebbe potuta scrivere senza conoscere la struttura del glucosio, si può vedere che per consumare una mole di glucosio ne occorrono sei di ossigeno e che ciò porta alla formazione di sei moli di anidride carbonica. Per ogni mole di uno dei due gas che scompare ce n'è una dell'altro che si forma.

E dato che una mole di un qualsiasi gas, a parità di pressione e temperatura, occupa lo stesso volume, ciò equivale a dire che per ogni volume di uno dei due gas che sparisce si forma uno stesso volume dell'altro. Per specificare meglio, per ogni litro di ossigeno che si consuma, si ha la produzione di un litro di anidride carbonica.

Il rapporto fra anidride carbonica prodotta e ossigeno consumato è dunque 1/1 e cioè 1. Lavoisier e altri studiarono questo rapporto in relazione al problema della respirazione e il suo valore finì per essere chiamato il « quoziente di respirazione », frase che si suole abbreviare con la sigla Q.R. Possiamo allora dire che il Q.R. del glucosio (e dei carboidrati in genere) è 1.

Per i lipidi la cosa è differente. La molecola tipica dei lipidi ha la formula $C_{57}H_{104}O_6$ e l'equazione che rappresenta la sua combinazione con l'ossigeno, opportunamente bilanciata, è:

$$C_{57}H_{104}O_6 + 80O_2 \rightarrow 57CO_2 + 52H_2O.$$

Cioè, per ogni 80 moli di ossigeno consumate si ha la produzione di 57 moli di anidride carbonica. Il Q.R. dei lipidi è in questo caso 57/80 ossia 0,713. Il Q.R. delle proteine è intermedio fra quello dei carboidrati e quello dei lipidi. Infatti i valori arrotondati sarebbero questi:

Q.R. dei carboidrati = 1,0
Q.R. delle proteine = 0,8
Q.R. dei lipidi = 0,7

Ora, possono queste deduzioni, di carattere puramente chimico, essere legate al fenomeno della vita? La risposta venne nel 1849 quando i due chimici francesi Henri Victor Regnault e J. Reiset progettarono una scatola in cui potevano essere rinchiusi animali e in cui era possibile fare misure delle quantità di ossigeno. L'anidride carbonica prodotta nel processo della respirazione poteva essere raccolta da opportuni assorbenti chimici e pesata. In questo modo Regnault e Reiset poterono misurare, con calcoli opportuni, il volume di ossigeno consumato nella respirazione degli animali sotto esperimento, e il volume di anidride carbonica prodotta. In altre parole essi poterono misurare il Q.R. di animali di ogni tipo, dai vermi ai cani.

Regnault e Reiset trovarono che il Q.R. degli organismi viventi aveva un valore compreso fra 0,7 e 1,0. Di più, tale valore mutava con la natura del cibo. Quando la dieta era quasi esclusivamente a base di

carboidrati il Q.R. si avvicinava a 1,0 e quando era costituita principalmente di lipidi il quoziente si avvicinava di più a 0,7.

Un paio di decenni più tardi il chimico tedesco Max von Pettenkofer e il suo collaboratore, il fisiologo Karl von Voit, progettarono un dispositivo atto a contenere un uomo. Il Q.R., nell'uomo, assumeva gli stessi valori trovati per gli animali inferiori, e in più variava anch'esso fra 0,7 e 1,0 a seconda della dieta. In una dieta mista normale, oppure quando il soggetto digiunava e consumava le sue sole riserve, il valore era circa intorno a 0,8.

Verso la metà del secolo era dunque perfettamente chiaro che il processo di combustione delle sostanze organiche era lo stesso sia che avvenisse all'esterno dei tessuti viventi che all'interno di essi. Almeno, le proporzioni di anidride carbonica prodotta e ossigeno consumato erano proprio quelle predette facendo l'ipotesi che le reazioni chimiche seguissero le stesse regole valide nel mondo inanimato. Il corpo sembrava essere soggetto, se non altro, alla legge di conservazione della materia. Esso non poteva creare carbonio dal nulla né distruggerne.

Ma ancora restava la legge di conservazione dell'energia, legge che cominciava ad essere capita ed accettata giusto all'epoca in cui Regnault e Reiseit intraprendevano i loro esperimenti. Questa legge sarebbe stata valida anche per la vita, come lo era per la non vita?

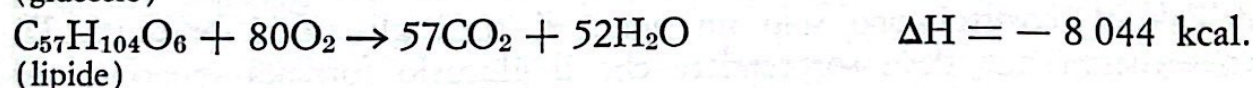
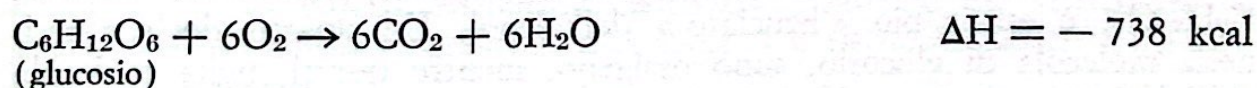
Capitolo 14

La velocità di minimo

Per fare considerazioni circa il bilancio energetico negli organismi viventi, il primo passo è di determinare la quantità di energia chimica che si libera nella combustione dei cibi. I componenti diversi dei cibi possono essere bruciati in un calorimetro per misurare il calore di reazione. In questo caso, tuttavia, non sarebbe conveniente cercare di determinare il calore molare di reazione, dato che alcuni dei componenti principali dei cibi hanno molecole così grosse che il calore assumerebbe valori astronomici.

Se consideriamo anche i più semplici fra i generi alimentari, possiamo scrivere le seguenti equazioni, tenendo conto anche dei calori molari di reazione (vedi cap. 8):

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -738$ kcal
(glucosio)

$C_{57}H_{104}O_6 + 80O_2 \rightarrow 57CO_2 + 52H_2O \qquad \Delta H = -8\,044$ kcal.
(lipide)

Si vede subito che abbiamo a che fare con quantità che sono dell'ordine delle migliaia di chilocalorie. Per l'amido e le proteine, con le loro molecole giganti, la situazione peggiora ancora. Una mole di amido o di proteine potrebbe facilmente pesare qualche quintale e il calore molare di combustione di una tale massa sarebbe dell'ordine dei milioni e anche miliardi di chilocalorie. Di più, fino al ventesimo secolo non c'era nessun mezzo accurato per determinare il peso di queste molecole giganti, così che anche se i ricercatori di allora avessero avuto una forte simpatia per i grandi numeri, questa sarebbe loro servita ben poco.

Il calore di reazione, comunque, si può misurare in maniera molto conveniente prendendo come base il grammo. La combustione di carboidrati in un calorimetro comporta un calore di reazione di 4,1 chilocalorie per

Tabella 4. *Calore di combustione per grammo*

Sostanza	*Formula*	*Calore per grammo*
Idrogeno	H_2	34,2 kcal
Metano	CH_4	13,2 kcal
Carbone	C	7,8 kcal
Alcool etilico	C_2H_6O	7,1 kcal
Glucosio	$C_6H_{12}O_6$	4,1 kcal

grammo. Questo valore è piuttosto basso se paragonato con quello di alcuni combustibili menzionati nel capitolo 8. Nella tabella 4 sono dati, per confronto, i calori di reazione per grammo di alcune di quelle sostanze, e del glucosio.

Come ho già detto nel capitolo 8, quando brucia l'idrogeno fornisce molto più calore per grammo che non il carbone e quindi un idrocarburo, come il metano, deve naturalmente fornire un valore intermedio. Circa il fatto che l'alcool etilico, pur contenendo idrogeno, fornisca ancor meno calore del carbone, ho già spiegato che ciò può essere attribuito alla presenza dell'ossigeno nella molecola. La molecola di alcool è già « parzialmente bruciata » e rimane meno energia libera da trasformare in calore quando la combustione viene completata. Seguendo questo criterio il glucosio, che possiamo considerare come il tipico carboidrato, con la sua formula $C_6H_{12}O_6$, è ancor più « bruciato » dell'alcool. Un quarto degli atomi, nella molecola di glucosio, sono ossigeno, mentre questi, nella molecola dell'alcool, costituiscono solo un nono di tutti gli atomi presenti. Di conseguenza non deve sorprendere che il glucosio fornisca meno calore per grammo che l'alcool stesso.

Il caso è differente per i lipidi. La loro molecola, che contiene ossigeno solo per 1/28 dei suoi atomi, è molto meno « bruciata » che la molecola dei carboidrati e dell'alcool. Il calore di reazione per grammo, sviluppato dalla combustione dei lipidi, dovrebbe dunque essere più alto che per l'alcool ma più basso che per il metano, la cui molecola non contiene ossigeno affatto. L'esperienza ha confermato infatti che il calore di combustione dei lipidi è 9,45 chilocalorie per grammo. Le proteine, con molecole che contengono meno ossigeno di quelle dei carboidrati e più di quelle dei lipidi, sono in una posizione intermedia, e producono 5,65 chilocalorie per grammo.

Tanto si può ottenere facendo un falò di sostanze alimentari. Ma qual è il risultato se si usa il cibo non per fare un fuoco, ma per un orga-

nismo vivente? Un organismo è più difficile da trattare che non una fiamma, e tuttavia è possibile farlo. Ciò che occorre innanzitutto è un calorimetro abbastanza grande da contenere un uomo. L'organismo si nutre ed espelle residui; respira ossigeno ed espira anidride carbonica.

Misurando adeguatamente le quantità di cibo ingerito e d'aria respirata è possibile calcolare, almeno in linea di principio, quanta parte dei cibi si combinerà nei tessuti con l'ossigeno e quindi la quantità di calore prodotto. Misurando il calore prodotto dall'organismo, esso potrebbe risultare maggiore o minore oppure esattamente uguale a quello che si potrebbe produrre con la combustione ordinaria. Quale di queste tre alternative sia la vera è di essenziale importanza, dato che stiamo per decidere se le leggi della termodinamica valgono anche per gli organismi viventi.

Questo genere di esperimenti fu fatto per la prima volta in modo molto accurato nel 1880 dal fisiologo tedesco Max Rubner, il cui modo di lavorare era estremamente metodico. Dapprima analizzò con cura le feci prodotte dall'animale su cui stava sperimentando e trovò che anche quando esso era nutrito con soli lipidi digeribili e carboidrati, una piccola parte di essi passava sempre attraverso il condotto digerente senza essere assorbita e quindi, per esattezza questa andava sottratta dalla quantità di cibo che l'animale mangiava, poiché il cibo non assorbito non contribuiva alla produzione di energia. Egli trovò anche che i carboidrati che non venivano intaccati dai processi digestivi erano in quantità veramente piccola, mentre i lipidi venivano espulsi in quantità considerevole. Tenendo conto di ciò, il contenuto energetico utilizzato dei carboidrati e lipidi ingeriti poteva essere ridotto a circa 4 e rispettivamente 9 chilocalorie per grammo.

Le proteine introducevano una nuova complicazione. Mentre i prodotti finali della combustione dei carboidrati e dei lipidi sono anidride carbonica e acqua sia che la combustione avvenga in un calorimetro che nel corpo, questo non accade più per le proteine. Nel calorimetro gli atomi di carbonio e idrogeno, contenuti nella molecola di proteina, si trasformano in anidride carbonica e acqua, mentre gli atomi di azoto, che pure sono presenti, vengono liberati sotto forma di azoto molecolare (N_2). (Ci sono atomi di zolfo e di altri elementi nelle molecole di molte proteine, ma sono presenti in quantità così piccole che li si può benissimo trascurare).

Nel corpo di un mammifero, invece, l'azoto contenuto nelle proteine viene convertito non in azoto gassoso, ma in urea (CH_4ON_2), solido solubile che viene eliminato con l'urina. La molecola di urea potrebbe produrre anch'essa una certa energia per combustione, ma dal momento che viene

espulsa, finisce per rappresentare una perdita di parte dell'energia totale di combustione della molecola proteica.

Sottraendo l'energia dell'urea da quella delle proteine, l'energia che rimane disponibile nei tessuti dei mammiferi grazie alle sole proteine è circa uguale a quella dei carboidrati, ossia 4 chilocalorie per grammo.

Il fatto che si produca urea, però, finisce per essere molto utile, come ora spiegherò. La quantità complessiva di sostanze alimentari che viene consumata e « bruciata » nei tessuti in un dato tempo, può essere determinata misurando l'anidride carbonica prodotta in quell'intervallo di tempo e l'energia liberata in questa maniera dipende dalla natura del cibo consumato. Infatti, a parità di produzione di anidride carbonica, i lipidi sviluppano più energia dei carboidrati.

Rubner ritenne necessario misurare sia l'ossigeno consumato che l'anidride carbonica prodotta. Questo gli diede il Q.R. e da questo valore egli poté prevedere la proporzione in cui carboidrati e lipidi venivano consumati nel corpo. Più alto era il Q.R., maggiore era la utilizzazione di carboidrati nell'organismo e minore l'energia prodotta per ogni litro di ossigeno consumato. Più basso era il Q.R., maggiore era la utilizzazione di lipidi da parte dell'organismo e maggiore l'energia prodotta per ogni litro di ossigeno consumato.

Questo però va bene se carboidrati e lipidi sono i soli alimenti consumati nei tessuti e se *non* vengono consumate proteine. Ma questo non è vero dal momento che, come ora sappiamo, le proteine vengono consumate in ragione di circa il 10% della quantità dei lipidi e carboidrati messi insieme. Quindi, a meno che non si conosca la quantità esatta delle proteine adoperate, il Q.R. non può servire a dare un buon indice della quantità di energia disponibile per l'organismo.

Infatti, supponiamo ad esempio che il Q.R. sia 0,8. Se gli alimenti consumati contengono solo lipidi e carboidrati, questo significa che essi vengono utilizzati in ragione di due parti di lipidi per una parte di carboidrati e la produzione di energia, in un calorimetro, si può prevedere in circa 7 chilocalorie per grammo.

Supponiamo invece che il cibo effettivamente ingerito contenga due parti di lipidi, una di carboidrati e una di proteine. Il Q.R. sarebbe ancora 0,8 (dato che questo è il Q.R. delle proteine pure, l'aggiunta di proteine, in una quantità qualsiasi, non altererebbe il Q.R. di una miscela di lipidi e carboidrati nel rapporto di due a uno) ma la produzione di energia di questa nuova miscela si abbasserebbe a circa 6 chilocalorie per grammo, poiché le proteine sono relativamente più povere di energia che carboidrati e lipidi.

Però solo le proteine producono anche urea. Dall'analisi dell'urina (altra innovazione di Rubner) si può calcolare la quantità di proteine consu-

mate nei tessuti. Nutrendo i suoi animali con quantità note di cibo, analizzandone le feci e le urine, misurando la quantità di ossigeno consumato e di anidride carbonica prodotta, Rubner poté determinare esattamente quanta parte di ciascun alimento veniva consumata da un animale in un certo periodo di tempo, mentre dagli esperimenti col calorimetro poteva sapere quanta energia corrispondeva ad ogni quantità di alimento consumato.

Misurando la quantità di calore fornita da un organismo egli (e in seguito anche altri studiosi) trovò che avveniva esattamente ciò che ci si aspettava, e cioè che l'organismo ricavava dai cibi consumati tanto calore quanto ne sarebbe stato prodotto bruciandoli, né più né meno.

Alla fine del secolo era ormai del tutto accettato che gli esseri viventi non avevano nessuna magica sorgente di energia; essi non potevano ricavare da un sistema più energia di quanta ve ne fosse disponibile. In breve la prima legge della termodinamica valeva per la lucertola come per la roccia.

Il fatto che le calorie del cibo consumato e l'energia prodotta si bilancino negli organismi viventi non significa che il valore di entrambi non possa variare anche di grandi quantità. Sono stati progettati calorimetri grandi a sufficienza per contenere esseri umani, impegnati nelle attività più varie: stare in piedi o a sedere o scrivere a macchina. Sono stati ideati anche metodi indiretti per misurare la quantità di energia spesa correndo, o salendo le scale, oppure andando in bicicletta o a cavallo e così via.

Non è una novità che, a mano a mano che l'attività si fa più intensa, cresce la produzione di energia e quindi la quantità di grassi e di lipidi che devono essere consumati, sia attraverso pasti più abbondanti che attraverso uno sfruttamento maggiore delle riserve organiche, con una conseguente perdita di peso.

E infatti ogni volta che si ha un guadagno o una perdita di energia, entra direttamente in causa la legge di conservazione dell'energia. Per perdere peso è necessario disporre di meno calorie di quanto se ne spendono, mangiando meno oppure facendo più moto, o l'una e l'altra cosa insieme. Per guadagnare peso, evidentemente, si richiede la cura opposta.

Esistono però dei limiti, sia inferiori che superiori, alla quantità di energia che può essere spesa. Facendo i gradini a tre a tre, o spaccando la legna con foga oppure giocando al tennis con quanto più vigore possibile non si riesce a consumare più di dieci chilocalorie al minuto e per un tempo brevissimo. Del resto tutti sappiamo che un tale genere di sforzo non può essere sopportato molto a lungo.

D'altra parte, sospendendo ogni attività volontaria, il dispendio di energia può essere abbassato a circa un quindicesimo del valore massimo, e non oltre. Comunque cerchiamo di stare comodi e rilassati, viene sempre consumata una certa quantità di energia per far battere il cuore, per far respirare i polmoni, per far lavorare i reni e il fegato, eccetera. Questo dispendio minimo di energia può essere paragonato a quello del motore di un'automobile che proceda ad una velocità appena sufficiente per non fermarsi. (Naturalmente è ovvio che il paragone vale solo fino ad un certo punto, in quanto il motore dell'automobile può essere spento e poi avviato di nuovo, mentre il « motore » umano può essere sì fermato abbastanza facilmente, ma, una volta fermo, non può più ripartire).

Il dispendio minimo di energia si ha, come è logico aspettarsi, durante il sonno, ma non è molto pratico tentare di misurare la quantità di energia spesa da una persona addormentata: lo stato di sonno può essere molto vario (sonno agitato, per esempio) ed è difficile o impossibile imporre a un soggetto: « Devi dormire tranquillo ».

Visto ciò, la cosa migliore è allora stare svegli e il più quieti che sia possibile, anche se il consumo minimo di energia in condizioni di veglia è circa del 10% più alto che nelle migliori condizioni di sonno.

L'insieme dei processi chimici che hanno luogo nel corpo e che, fra l'altro, producono l'energia che si misura, va sotto il nome di « metabolismo ». Questo termine fu introdotto nel 1839 dal naturalista tedesco Theodor Schwann e deriva da una parola greca che significa, letteralmente, « da una posizione ad una diversa » e implica, perciò, un cambiamento. Il dispendio minimo di energia a cui mi sono riferito, il « minimo » come si direbbe in gergo automobilistico, deve essere bilanciato dall'entità del metabolismo minimo o basale. Il dispendio minimo di energia è dunque indicato come « metabolismo basale », che si usa abbreviare con M.B.

Le condizioni sotto cui si determina il M.B. richiedono che il soggetto stia sdraiato. (Il semplice atto di restare a sedere richiede un supplemento di energia perché i grossi muscoli del tronco devono restare in stato di contrazione continua per poterlo sorreggere). Il soggetto deve inoltre essere digiuno da almeno dodici ore, per essere certi che non vi sia un impiego di energia nel corso di processi digestivi. La stanza deve essere a temperatura giusta, per evitare dispendio di energia per la produzione di calore in sovrappiù da parte dell'organismo (se la stanza è troppo fredda) o per sudorazione (se la stanza è troppo calda). Il soggetto deve essere molto rilassato mentalmente onde evitare un consumo di energia nella tensione muscolare che accompagna sempre l'attività mentale. (Il modo migliore per ottenere questo rilassamento è permettere al soggetto di starsene sdraiato quieto quieto per una mezz'ora in silenzio e in pace).

Il M.B. si può allora determinare molto accuratamente misurando il consumo di ossigeno, la produzione di anidride carbonica e il contenuto dell'urina su un certo periodo di tempo. Più semplicemente si può ignorare l'urina e supporre che il consumo delle proteine non sia sufficiente ad alterare sostanzialmente i risultati. Più semplicemente ancora, si può misurare solo il consumo di ossigeno e assumere che il Q.R. sia intorno al valore 0,82 per un soggetto a digiuno.

Un valore approssimativo del M.B. per un essere umano medio risulta essere circa 43 chilocalorie all'ora ossia circa 1 000 chilocalorie per giorno. Questo varia molto col peso, come c'è da aspettarsi; più tessuti ci sono maggiore è l'energia necessaria a mantenerli in vita. Perciò, mentre un uomo di 115 chili ha un M.B. di 68 chilocalorie all'ora, e uno di 70 chili richiede 43 chilocalorie per ora, un bambino del peso di 30 chili consumerà solo 20 chilocalorie per ora.

È naturale allora aspettarsi che il M.B. per chilogrammo di peso del corpo, sia quasi costante; e infatti, se lo si calcola, si trova che un uomo di 115 chili consuma energia in ragione di 0,59 chilocalorie per chilo e per ora, mentre uno di 70 chili ne consuma 0,61. Il bambino di 30 chili, invece, consuma energia in ragione di 0,67 chilocalorie per ora e per chilo.

Ciò non deve sorprendere in quanto il bambino sta crescendo e quindi anche i processi chimici che avvengono per la costituzione di nuovi tessuti consumano energia.

(Rubner, nel 1883, trovò che il M.B. si rivelava ancora più costante se veniva riferito non al peso del corpo ma alla sua superficie).

La determinazione del M.B. per gli altri mammiferi non offre sorprese. I mammiferi più grossi dell'uomo hanno un M.B. totale maggiore e i più piccoli un M.B. minore di quello dell'uomo. In rapporto al peso, comunque, il M.B. di un uomo è di 1 000 chilocalorie al giorno, quello di un topo è 3 chilocalorie al giorno e quello di un elefante 50 000. Un chilogrammo di tessuto di topo, però consuma 158 chilocalorie al giorno mentre un chilogrammo di tessuto umano ne consuma 15 e uno di elefante solo 10.

Si è sempre portati a pensare che gli animali più grossi, nel complesso, vivano più a lungo che non quelli piccoli, e uno non può fare a meno di domandarsi se la longevità abbia qualche cosa a che fare con l'entità del metabolismo. Può essere che gli animali più piccoli, che vivono ad un ritmo più veloce, muoiano prima?

Il guaio, in questa teoria, è che ci sono troppe eccezioni, troppi casi in cui gli animali più piccoli vivono più a lungo di quelli più grossi. La più nota di queste eccezioni è costituita dall'uomo stesso.

L'uomo vive più a lungo di qualsiasi grande scimmia, includendo anche i giganteschi gorilla, e vive più a lungo anche degli enormi elefanti. Non si ricorda che un elefante abbia mai raggiunto l'età di 70 anni anche se allevato con le maggiori cure, mentre è ben noto che metà degli esseri umani, nei paesi più progrediti, vivono fino a 70 anni, né mancano i centenari. Anche le balene, la cui longevità è difficile da studiare, probabilmente non vivono così a lungo come gli uomini, dato che anche le più grosse divengono adulte e possono aver figli a circa 3 anni dalla nascita, e che la durata della vita è legata alla età in cui si raggiunge la maturità biologica. Paragonate il caso della balena con l'età di maturazione dell'uomo, che è di circa 13 anni. Infatti, i soli animali di qualunque specie nota che vivano più a lungo dell'uomo sono alcune delle più grosse tartarughe, la cui età pare possa raggiungere i 200 anni.

Ma è noto che le tartarughe prendono la vita con calma. Niente può paragonarsi, e in più di un senso, all'uomo per il ritmo veloce con cui vive per molti anni.

L'entità del metabolismo basale avrebbe avuto un interesse puramente statistico se non si fosse scoperto che essa varia moltissimo in circostanze piuttosto interessanti. Per spiegare questo dovrò fare una digressione per parlare delle « glandole ».

Questa parola deriva dal latino *glans* che significa « ghianda » e fu dapprincipio applicata a qualsiasi piccola componente del tessuto nel corpo, come le « glandole linfatiche ». Queste sono piccoli corpi ovoidali che giacciono lungo il percorso di alcuni canali linfatici (la linfa è il liquido che trapela dai vasi sanguigni più piccoli e bagna le cellule del corpo). La ghianda è una metafora spontanea per indicare qualsiasi cosa piccola, poiché ognuno resta impressionato dalla piccolezza della ghianda in confronto con la maestosità della quercia, che da essa è nata.

Così anche organi più grandi di forma un po' allungata, più o meno simili ad una ghianda, come il pancreas, sono classificati con questo nome. Nel 1642, l'anatomista tedesco Johann Georg Wirsung scoprì un condotto che portava dal pancreas alla estremità superiore dell'intestino tenue. Questo, di conseguenza, portò anche alla scoperta di un succo o fluido che il pancreas secerneva nell'intestino.

Per questa ragione, qualunque organo avesse avuto questa capacità, comunque grande e comunque dissimile da una ghianda esso fosse, ricevette il nome di « glandola ». Per esempio il fegato che produce la bile, e che nell'uomo può pesare fino a due chili, è una glandola. D'altra parte le piccole parti dei tessuti che non producono nessun secreto, per quanto siano piccole e simili alle ghiande, tendono a perdere questo nome. Le glandole linfatiche per le quali fu originariamente inventato questo nome,

non producono fluidi e sono più spesso chiamate, ora, « linfonodi » dato che questi rigonfiamenti effettivamente sembrano nodi in quei lunghi lacci che sono i canali linfatici. Tuttavia l'antico nome stenta a morire e quando quei noduli si gonfiano per difendere l'organismo da qualche infezione (combatterle è una delle loro funzioni) mamme e dottori usano parlare di « glandole ingrossate ».

Le prime glandole secernenti che furono scoperte furono naturalmente quelle che, come il pancreas e il fegato, avevano dei condotti attraverso i quali il secreto raggiungeva la sua destinazione. Altre glandole di questo tipo sono le glandole sudoripare, quelle mammarie, le piccole glandole della mucosa dello stomaco e dell'intestino, eccetera.

Nel diciannovesimo secolo, però, si scoprì che alcuni piccoli organi producevano fluidi che non viaggiavano attraverso nessun condotto ma che venivano direttamente scaricati nella corrente sanguigna. Ci fu una certa disputa per stabilire se questi organi dovessero essere chiamati glandole o no, ma prevalse il primo punto di vista. L'anatomista tedesco Johann Friedrich Meckel suddivise le glandole in due gruppi, quelle coi condotti e quelle senza, distinzione che sussiste tutt'oggi. Le glandole senza condotto sono le cosiddette glandole « endocrine » (dal greco: separare dentro) poiché le loro secrezioni sono immesse direttamente all'interno del corpo anziché essere portate ai canali alimentari o nella pelle e poi espulse dal corpo stesso.

Una glandola endocrina è anche quella che circonda la parte anteriore della trachea, proprio sotto la laringe (*figura 21*). La laringe stessa è una cartilagine con una tacca sul davanti, che si può sentire toccandosi la gola con le dita. Questa tacca assomiglia a quelle che erano sugli scudi dei soldati greci all'epoca di Omero. (Queste erano fatte affinché il soldato potesse avere una rapida vista del nemico anche mentre stava riparato dietro lo scudo. Il nome greco di questo tipo di scudo era « thyreos » e così la cartilagine che costituisce l'organo della voce è stata chiamata cartilagine « tiroidea » che significa appunto « simile allo scudo »). Nel 1646 il medico inglese Thomas Wharton trasportò il nome della cartilagine al piccolo organo carnoso che si trova nelle sue vicinanze, così che questo è noto come « glandola tiroidea ».

La glandola della tiroide è spesso ingrossata e sporgente dal collo e costituisce quello che si chiama il « gozzo ». Questo era visto con un certo compiacimento nei tempi antichi e medioevali, e in quelle regioni dell'Europa in cui il gozzo era comune, quel blando rigonfiamento del collo era considerato come un'aggiunta alla bellezza femminile. Intorno al 1880, tuttavia, i medici cominciavano a notare che il gozzo era qualche volta accompagnato da sintomi di malessere di cui il più notevole, se non il più serio, era lo sporgere in fuori degli occhi.

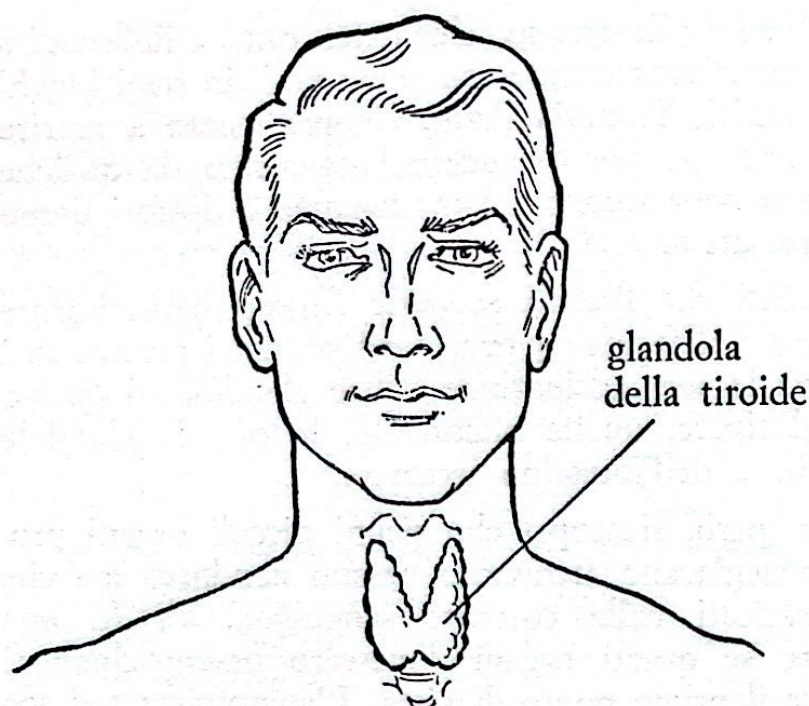



Fig. 21. La glandola della tiroide.

Una tiroide poco sviluppata tuttavia risultò essere ancora più preoccupante. In certe regioni montane dell'Europa erano molto frequenti individui nani e deboli di mente, che furono chiamati « cretini ». (Questa è una forma dialettale della parola francese che significa « Cristiano »; così venivano chiamati coloro che soffrivano, per disprezzo o pietà, come noi oggi potremmo dire di qualcuno « povero diavolo »). Anche questo fenomeno è connesso con la tiroide. Infatti, verso la fine del diciannovesimo secolo si trovò che togliendo la tiroide agli animali questi davano segni di cretinismo e potevano essere curati iniettando loro estratti di tiroide.

Cosa ci fosse esattamente nella tiroide, che influiva sull'andamento dell'organismo rimase un mistero completo fino al 1896 quando il chimico tedesco Eugen Baumann scoprì che la tiroide conteneva una sostanza non comune, lo iodio. Il contenuto complessivo, tuttavia, era così piccolo che la scoperta fu sottovalutata. Medici e biochimici, a quell'epoca, non avevano ancora capito che certi elementi potevano benissimo comparire in quantità minima nell'organismo, eppure essere essenziali per la vita.

Nel 1905 il medico americano David Marine trasferendosi all'ovest dopo aver lavorato nell'est, notò che il gozzo era molto diffuso fra gli uomini (e anche fra gli animali) nella regione del Cleveland mentre non lo era quasi per niente nell'est. Allora pensò che questo poteva essere dovuto al fatto che vicino a Cleveland ci fosse meno iodio nel terreno, e quindi nelle piante commestibili, e quindi negli animali domestici e quindi nel-

l'uomo, che non sulla costa orientale, soggetta alla brezza dell'oceano, ricca di iodio. Se la tiroide richiedeva iodio per un buon funzionamento, poteva darsi che qui essa crescesse più grossa del normale per compensare la mancanza di iodio che ne rallentava l'attività. Oppure se essa guadagnava la quantità necessaria di iodio durante questa crescita fuori del normale, la sua attività poteva divenire troppo alta.

Marine trovò che somministrando agli animali una dieta priva di iodio si aveva la formazione di gozzo, che d'altra parte spariva quando aggiungeva iodio alla dieta.

Egli iniziò allora una campagna per fare aggiungere sostanze contenenti iodio all'acqua potabile della città, e dopo un lungo periodo di resistenza (molto simile alla resistenza che ora si oppone alla proposta di aggiungere composti di fluoro all'acqua potabile) ci riuscì. In questo modo e con l'ulteriore ausilio di sale addizionato con piccole quantità di composti di iodio (« sale iodato ») i pericoli e i disagi del gozzo sono largamente diminuiti in gran parte del mondo civile, anche se non sono stati completamente eliminati. Si è valutato che a mezzo secolo dalla scoperta della cura del gozzo a base di iodio, ci sono 200 000 000 di persone nel mondo che ne soffrono ancora. Di questi, 30 000 000 sono nell'America latina e se ne trova un alto numero anche in certe regioni degli Stati Uniti, particolarmente negli Stati di Washington e dell'Oregon.

Nel frattempo, proprio mentre si stava rivelando l'importanza dello iodio per il buon funzionamento della tiroide, le ricerche chimiche avevano messo in evidenza qualche cosa di altrettanto importante. Nel 1895 il medico tedesco A. Magnus-Levy applicò la tecnica, allora nuovissima, della determinazione del M.B. a persone sofferenti di vari disturbi. Per gran parte di esse ottenne i valori normali mentre trovò differenze notevoli per quei pazienti che soffrivano di tiroide. Quando la tiroide era troppo attiva (« ipertiroidei ») il M.B. era molto più alto del normale; quando invece era meno attiva (« ipotiroidei ») il M.B. era marcatamente inferiore al normale. Di qui nacque il concetto che la glandola della tiroide controllasse la « velocità di minimo » del corpo umano; era una specie di termostato per l'energia. (Come essa di fatto eserciti questo controllo non è noto con esattezza nemmeno oggi). Lo studio del M.B. era divenuto un sistema; non era più una mera curiosità fisiologica ma un importante strumento per indagare le anormalità della tiroide. L'uso di questo mezzo di indagine divenne così comune che le parole « ipotiroideo » e « ipertiroideo » entrarono nel vocabolario comune.

Un individuo ipertiroideo, con un M.B. superiore del 10% a quello normale, tende ad essere superattivo, teso, nervoso, emotivo all'eccesso mentre un ipotiroideo, con M.B. più basso del normale, sarà pigro e apatico.

Con l'uso di estratti di tiroide o sostanze antitiroidee è diventato possibile alzare o abbassare l'attività della tiroide a piacimento.

Dopo aver imperato per mezzo secolo, il controllo del M.B., condotto come ho spiegato all'inizio del capitolo, cominciava ad essere una cosa del passato.

La ragione di ciò risale al 1914, quando il biochimico americano Edward Calvin Kendall isolò dall'estratto di tiroide una molecola relativamente piccola, che egli chiamò « tiroxina » e che si rivelò il principio attivo dell'estratto. I princìpi attivi delle glandole endocrine erano stati denominati « ormoni » dal fisiologo inglese Ernest Henry Starling, nel 1903. (La parola deriva da un vocabolo greco che significa « eccitare », « mettere in movimento », a causa dell'effetto marcatamente stimolante delle secrezioni endocrine su vari organi del corpo). La tiroxina era dunque l'ormone della tiroide.

La molecola di tiroxina è fuori del comune in quanto contiene, come parte della sua struttura, quattro atomi di iodio. Nel 1952 i biochimici inglesi J. Gross e R. V. Pitt-Rivers scoprirono un altro prodotto della tiroide, la « tri-iodotironina » che differisce dalla tiroxina per il fatto di avere nella sua molecola solo tre atomi di iodio anziché quattro. Anch'essa è un ormone tiroideo. Ad ogni modo, tiroxina o tri-iodotironina che sia, ciò che conta sono gli atomi di iodio, che non si trovano in nessuna altra parte del corpo.

Per ciò che concerne le sue funzioni, la tiroide libera il suo ormone nella corrente sanguigna e qui esso si aggrega a qualcuna delle molecole di proteine normalmente contenute nel plasma (la componente liquida del sangue). Se fosse possibile separare la proteina giusta si potrebbe analizzarne il contenuto di iodio, e questo indicherebbe la quantità di ormoni prodotti dalla tiroide (dato che l'ormone è la sola sorgente di iodio) il che, a sua volta, indicherebbe il livello di attività della tiroide; questo, di conseguenza, darebbe il M.B. In tale modo la sua determinazione potrebbe essere ottenuta senza bisogno di digiunare, di stare sdraiati per mezz'ora, di respirare in un tubo e senza bisogno di stanze e apparecchiature complicate, col solo piccolo disturbo di farsi levare qualche goccia di sangue.

Il guaio è che cercare lo iodio nel sangue non è così facile a farsi. Se ne deve misurare, con una certa accuratezza, qualcosa come 1/20 000 000 di grammo. Verso la metà del decennio 1950-60 si riuscì ad ottenere anche questo.

Per cercare una quantità così piccola di sostanza si fa uso del fenomeno della catalisi. Una volta che il « legame proteine-iodio » (abbreviamo semplicemente con LPI) è stato rotto e lo iodio raccolto in soluzione,

le possibilità di una determinazione diretta sono molte. Alla soluzione bisogna aggiungere quantità note di elementi chimici che reagiranno sotto l'influenza catalitica dello iodio. La velocità con cui la reazione procede varia molto anche per piccolissime differenze nella concentrazione di iodio, sicché una misura di tale velocità offre una delle determinazioni più delicate della quantità di iodio.

Il corso della reazione può essere seguito facilmente dai cambiamenti di colore, e più veloce è la reazione, maggiore è la concentrazione di iodio, più alto il livello di attività della glandola della tiroide, dunque maggiore il valore del M.B. Indiretto, ma molto pratico!

Capitolo 15

I catalizzatori della vita

Va bene paragonare la respirazione alla combustione e considerare un essere umano come un falò, alimentato dall'ossigeno, che produce anidride carbonica, tuttavia non si possono nascondere le importanti differenze che esistono fra un essere vivente e un falò.

Per prima cosa un falò non ricrea mai il suo combustibile; il legno o qualunque altra cosa che lo alimenti è convertito in anidride carbonica e acqua, lasciando un residuo di cenere e basta. Il tessuto vivente, invece, che sussiste e ricava la sua energia grazie ai carboidrati, ai grassi e alle proteine, con reazioni analoghe alla combustione, ricostruisce, allo stesso tempo, carboidrati nuovi e grassi e proteine che sostituiranno quelli vecchi, nel modo che descriverò più avanti nel libro. Se l'organismo cresce, inoltre, dovrà costruire queste complicatissime molecole ad una velocità maggiore di quella con cui le consuma, così che un bambino di dieci anni, per esempio, contiene una quantità molto maggiore di queste sostanze, che uno di sette anni, nonostante le abbia consumate per tre anni di più.

La costruzione delle complicate molecole che costituiscono i tessuti implica (come vedremo in dettaglio più avanti) un aumento di energia libera e perciò una diminuzione di entropia; segue cioè la strada opposta a quella prevista dai princìpi della termodinamica per le reazioni spontanee.

Già alla fine del capitolo 5 avevo suggerito che una possibile distinzione fra vita e non vita poteva risiedere nel fatto che la prima ha la possibilità di realizzare locali diminuzioni di entropia. Allora io parlavo solo di diminuzioni di entropia che implicano energia meccanica (cioè il « compiere uno sforzo ») e citavo l'esempio della capacità che hanno certi esseri viventi di muoversi verso l'alto, contro la forza di gravità.

Ora appare che la vita può portare ad una diminuzione di entropia anche in termini di energia chimica; essa può portare alla formazione di mole-

cole grosse e complesse partendo da altre più piccole e più semplici anche se la direzione delle reazioni spontanee è quella opposta.

Ciò rafforza la connessione che c'è tra vita e diminuzione di entropia, e tuttavia questa non è ancora sufficiente a permettere una chiara distinzione. Dissi nel capitolo 5 che il calore del sole che fa evaporare l'acqua degli oceani e genera i venti porta ad una diminuzione locale di entropia, e che le forze che dall'interno della terra fanno sorgere le montagne, pure provocano una diminuzione di entropia, eppure in nessuno dei due casi è in gioco una qualsiasi forma di vita.

In verità, queste diminuzioni di entropia coinvolgono solo energia meccanica, ma si possono citare esempi in cui tali diminuzioni coinvolgono anche energia chimica. Irradiando soluzioni di molecole semplici con raggi ultravioletti si arriva alla formazione di molecole più complesse, e c'è ragione di credere che questo ebbe luogo su larga scala agli albori della esistenza della terra, quando la vita non esisteva ancora nei suoi oceani e la radiazione ultravioletta del sole brillò su di essa per milioni di anni. Di nuovo nessuna forma di vita è responsabile di questa diminuzione di entropia. Al contrario, forse proprio una diminuzione di entropia di questo tipo può essere stata la vera causa da cui ha tratto origine la vita stessa.

Così la distinzione che stiamo tentando di fare, di nuovo ci sfugge.

Comunque non è il caso di scoraggiarsi. Possiamo cercare la distinzione fra vita e non vita in un'altra ovvia differenza che c'è tra un falò e il tessuto vivente.

Un falò è caldo mentre brucia, un essere umano è un po' caldo, a dire il vero, ma la sua temperatura normale è intorno ai 37°C che non è nemmeno da paragonare coi 700°C e più che si trovano nelle fiamme. (C'è di più: gli animali a sangue freddo consumano ossigeno e producono anidride carbonica a temperature prossime a 0°C).

Questo rende subito necessario considerare reazioni analoghe alla combustione che inizino a bassa temperatura. Non è possibile supporre che il combustibile dell'organismo sia più facile a iniziare la combustione che non l'ordinario combustibile di un falò. I vari alimenti, tenuti a temperatura ambiente fuori dal corpo (in condizioni di sterilizzazione per impedire la contaminazione dei batteri) rimangono invariati per un tempo illimitato. Non c'è nessuna percettibile combinazione con l'ossigeno, esattamente come se si trattasse di legno o carbone. Dentro al corpo, invece, la combinazione procede con grande facilità a temperature che non superano mai quella di un moderato tepore.

La chiara soluzione di questo paradosso è l'esistenza nei tessuti viventi della catalisi che interviene nel modo che ho descritto nel capitolo 12. In realtà i catalizzatori che favoriscono la combustione in laboratorio, come

il platino o il palladio, non si trovano nei tessuti viventi, ma questo significa solamente che abbiamo a che fare con catalizzatori di altro genere.

Sorge però il problema se i componenti dei tessuti che funzionano come catalizzatori lo sono veramente nel senso inorganico, cioè se obbediscono alle leggi della termodinamica così ciecamente come il platino polverizzato, o se hanno un qualche legame con la vita e la « forza vitale » e si elevano al di sopra della termodinamica.

Su questa questione i chimici del diciannovesimo secolo ebbero molto da discutere e, grazie a certe reazioni note all'uomo sin dalla preistoria, l'orientazione comune fu (per un certo tempo) in favore di coloro che sostenevano l'esistenza di una « forza vitale ».

Il succo dei frutti, o i cereali conservati, generalmente subivano cambiamenti di vario tipo, col passare del tempo. Non sempre questi processi erano desiderabili, ma in certi casi, come l'uomo preistorico scoprì ben presto, il bere quei liquidi così alterati poteva portare ad un piacevole stato di gaiezza e ad una sensazione di calore.

Poi l'uomo scoprì che non era necessario lasciare a sé i succhi e sperare per il meglio, ma che il trasferimento di una piccola quantità del materiale piacevolmente alterato al materiale fresco sarebbe stato sufficiente a provocare il cambiamento desiderato. Alla stessa maniera, la pasta con cui si faceva il pane poteva subire trasformazioni che portavano alla formazione di anidride carbonica. Le bolle di gas, così intrappolate, gonfiavano la pasta e producevano una pagnotta tenera e leggera ben diversa da quella dura e piatta che ne usciva di solito. Anche in questo caso era sufficiente un po' della pasta lievitata aggiunta all'impasto fresco, per ottenere il cambiamento desiderato.

Le sostanze che provocano questi cambiamenti prendono il nome di « fermenti », una parola di origine sanscrita che significa « bollire ». E questo è giusto in quanto la formazione di bolle di gas nella elaborazione sia del vino che del pane assomiglia ad una specie di ebollizione. Un altro nome, usato nella Bibbia, è « lievito », da una parola latina che significa sollevare, dato che l'uso di questi fermenti fa appunto sollevare la pasta. Il processo attraverso il quale la pasta si rigonfia o il succo dell'uva vien trasformato in vino, oppure i grani d'orzo danno la birra è stato chiamato, in questi ultimi tempi, « fermentazione ».

L'azione di un fermento sarebbe apparsa, ad un chimico del diciannovesimo secolo, molto simile a quella di un catalizzatore. Solo sarebbe stato diverso dai catalizzatori di laboratorio per il fatto di avere le proprietà di una sostanza organica. Di più, esso catalizzava solo reazioni fra sostanze organiche (l'amido del grano o lo zucchero dei succhi della frutta) che dovevano trovarsi nei tessuti. Se c'erano catalizzatori di qual-

che tipo negli organismi viventi, certo era ragionevole supporre che essi assomigliassero di più al lievito che non al platino.

Ma il lievito sembrava qualcosa di più che un semplice catalizzatore; in qualche modo esso assomigliava ad una cosa vivente. Non rimaneva inalterato durante le reazioni, come avrebbe fatto un ordinario catalizzatore, ma cresceva e si moltiplicava. Nella sua prima lettera ai Corinzi, l'apostolo Paolo si riferisce proprio a questo fatto quando cita quello che già a quei tempi doveva essere un vecchio proverbio: « Non sapete che poco lievito lievita tutta la pasta? ».

È proprio così, e quando tutto l'impasto è lievitato, una piccola quantità di questo è sufficiente a far lievitare tutto un altro impasto, e così di seguito.

Nonostante ciò, non era facile giungere alla conclusione che il fermento fosse una cosa viva. Il concetto di esseri viventi ma invisibili (angeli, demoni, fate, ecc.) era abbastanza comune presso il popolino dei tempi antichi ma la nozione di comuni organismi, invisibili solo perché troppo piccoli da vedersi, era più difficile da accettare.

Ma nel diciassettesimo secolo venne costruito il microscopio, e nel 1675 il più grande dei primi microscopisti, il mercante olandese Anton von Leeuwenhoek vide e riferì su un gran numero di « animalucoli ». Questi erano organismi unicellulari (detti ora « protozoi » dal greco « primi animali ») lunghi mezzo millimetro o meno, eppure vivi e vitali come voi e me. La scoperta elettrizzò il mondo degli studiosi dell'epoca e il commerciante straniero fu eletto membro della Royal Society, un gruppo di gentiluomini studiosi, esclusivamente londinesi.

Nel 1680, Van Leeuwenhoek (che guardava ogni cosa attraverso le sue piccole e perfette lenti, che egli stesso si costruiva con infinita pazienza e amore) guardò il lievito col microscopio e trovò che era formato di minuscoli sferoidi. Chiunque poteva pensare che vi fosse vita, ora che erano ormai noti i microorganismi, ma gli sferoidi del lievito erano quieti e non mostravano nessuno degli evidenti segni di vita mostrati dai protozoi continuamente in movimento.

Nel 1837, però, il fisico francese Charles Cagniard de la Tour, osservando il lievito sotto il suo microscopio (molto più perfezionato delle semplici lenti di Van Leeuwenhoek) scoprì i piccoli sferoidi nell'atto di gonfiarsi (*figura 22*). Questa era riproduzione, e riproduzione significava vita. Fu stabilito che il lievito era una cosa vivente, unicellulare, più vicina al regno vegetale che non a quello animale e che per questa ragione mostrava un comportamento così vegetativo e quiescente.

Fra il 1850 e il 1870 il chimico francese Louis Pasteur, in una serie di classiche ricerche, dimostrò che la fermentazione è in genere il risultato dell'azione di microorganismi viventi. Prodotti indesiderabili, come l'aceto,

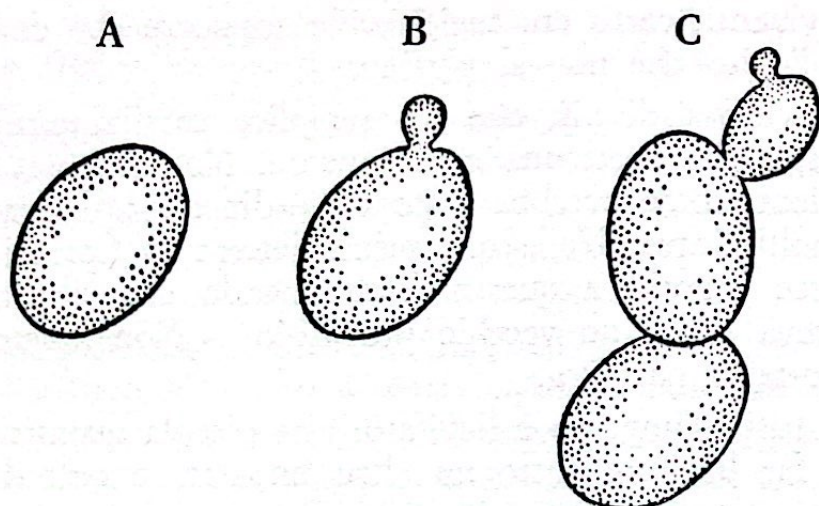



Fig. 22. La progressiva riproduzione delle cellule di lievito da A e B.

erano dovuti a fermenti diversi da quelli responsabili del buon vino. Dimostrò anche che l'nfrollimento e la putrefazione della carne e di tutti i resti morti di ciò che una volta era stato tessuto vivente erano il risultato dell'attività di microorganismi viventi. (Altri lo avevano già preceduto su questa via ma con dimostrazioni meno conclusive).

In breve, dove si era creduto di vedere esempi di catalisi organica, risultò che si erano scoperti esempi di vita. I vitalisti si rincuorarono e si ripresero dal colpo loro inferto dalla sintesi di Wöhler di una sostanza organica in laboratorio.

Per la verità, essi non poterono riprendere la loro antica posizione di una distinzione assoluta fra mondo organico e inorganico sulla base della « forza vitale », ma c'era una seconda buona linea di difesa. Essi erano stati costretti ad ammettere che i chimici potevano sintetizzare composti organici da quelli inorganici senza l'intervento della vita, *ma* solo in certe condizioni ben determinate. Essi dovevano adoperare alte temperature e pressioni, o forti elementi chimici o catalizzatori che normalmente non sono presenti nei tessuti viventi. Solo la vita, essi sostenevano, poteva formare quei composti organici, e particolarmente i più complicati, alle ordinarie temperature e pressioni e in condizioni chimiche medie. Ma un'altra linea di attacco, basata sui catalizzatori della vita, si offrì agli studiosi. Accanto allo scambio di ossigeno e anidride carbonica nella respirazione, i processi chimici associati con la vita che potevano essere investigati più facilmente erano quelli della digestione.

Ciò perché il corpo ha un poco la configurazione di un budino; il condotto alimentare corrisponderebbe alla cavità centrale del budino, aperto verso l'esterno alle due estremità della bocca e dell'ano. Porre qualcosa nella cavità non significa porla dentro al budino stesso e, analogamente, il processo della digestione, lungo il condotto alimentare, si svolge stac-

cato dal corpo. È quindi possibile prelevare campioni del contenuto dello stomaco attraverso l'esofago, facilmente e senza coinvolgere il soggetto.

Già dal 1752 Réaumur, quello della scala di temperatura Réaumur, aveva studiato i processi digestivi di un falcone. Egli voleva vedere se l'azione dello stomaco era di triturare meccanicamente il cibo o se avvenivano processi più sofisticati. Pensò allora di fare inghiottire al falcone dei piccoli tubi metallici contenenti pezzetti di carne. I tubi proteggevano la carne da ogni azione meccanica mentre, essendo forati da entrambe le parti, permettevano ad ogni eventuale succo contenuto nello stomaco di entrarvi.

Quando il falcone rigurgitò i tubi (questi uccelli generalmente rigettano i residui non digeribili del cibo) Réaumur trovò che la carne si era sciolta senza essere stata triturata, e che il tubo era pieno di un liquido chiaro. Non c'era neppure odore di materia putrefatta. Egli decise che doveva esservi stata qualche azione chimica diversa dalla putrefazione, una specie di fermentazione.

Altri studiosi, negli anni successivi, trovarono che il contenuto dello stomaco doveva essere acido e, nel 1824, William Prout provò che, in particolare, l'acido presente era acido cloridrico. Si credette allora che l'acido cloridrico fosse un buon catalizzatore per reazioni come la dissociazione dell'amido e delle proteine in molecole più piccole, ed era ragionevole pensare che questa potesse essere la spiegazione del meccanismo della digestione: catalisi acida.

Comunque, a mano a mano che gli studi procedevano, furono trovate nei succhi gastrici sostanze che, isolate, potevano disciogliere la carne, eppure non erano acide. Il naturalista tedesco Theodor Schwann, nel 1835, ottenne una polvere che non era acida eppure era efficacissima nell'attaccare la carne. Egli la chiamò « pepsina » da una parola greca che significa digestione.

Questo era veramente inconsueto. La pepsina era allo stesso tempo un catalizzatore e una sostanza organica, o per lo meno aveva tutta l'aria di esserlo. Diventò di moda chiamare questi catalizzatori organici « fermenti » perché digestione e fermentazione, entrambe legate alla vita, venivano considerate come lo stesso tipo di processo.

Frattanto due chimici francesi, Anselm Payen e J. F. Persoz, avevano fatto qualcosa di simile con una sostanza estratta dal malto. Nel 1833 essi avevano ottenuto un fermento che convertiva l'amido in uno zucchero chiamato « maltosio ». Essi chiamarono questo fermento « diastasi ». (Payen ebbe buona fortuna coi suoi nomi. Il suo termine « cellulosa » aveva diffuso la moda della terminazione « oso » per i carbo-

idrati; ora la sua parola « diastasi » fece diffondere l'uso della terminazione « asi » per i fermenti, anche se solo dopo un lungo periodo in cui, seguendo l'esempio della pepsina, ai fermenti venivano dati nomi che terminavano in « ina »).

La separazione dei vari fermenti continuava. Il chimico tedesco Justus von Liebig, insieme con Wöhler, studiò un estratto di mandorla amara che era già noto come responsabile della dissociazione delle molecole di una sostanza vegetale detta « amigdalina ». Nel 1837 essi trovarono che l'estratto conteneva un fermento che battezzarono « emulsina ». Intanto il chimico francese Auguste Pierre Dubrunfaut lavorava per estrarre dal lievito un fermento che scomponeva il saccarosio negli zuccheri più semplici, glucosio e fruttosio. Questo fermento prese il nome di « invertasi ».

Di più, si trovò che questi fermenti non infrangevano le leggi della termodinamica né più né meno di quanto facessero i catalizzatori ordinari. I fermenti potevano alterare la velocità delle reazioni ma non la posizione del loro punto di equilibrio. Anche da questo punto di vista, dunque, il corpo non sembrava avere nessun potere speciale, paragonato con l'universo inanimato.

Questo genere di considerazioni scosse un poco la posizione dei vitalisti, ma non la distrusse completamente. I fermenti isolati erano organici, è vero, ma potevano catalizzare solo certe reazioni e cioè quelle (almeno così pareva) che assomigliavano al processo digestivo. E questo aveva luogo al di fuori dei tessuti del corpo, e dunque non lo si poteva considerare un vero processo vitale.

Ciò che i fermenti così isolati non potevano fare, sostenevano i vitalisti, era catalizzare reazioni che avvenissero solo all'interno dei tessuti. Per esempio questi fermenti non potevano convertire una soluzione zuccherina in alcool. Questo poteva essere fatto solo dalle cellule di lievito, vive e intatte, e le relazioni energetiche all'interno della cellula ancora erano un problema. Per mettere meglio in evidenza questo punto essi divisero i fermenti in due categorie: quelli che avevano a che fare coi processi vitali e quelli che non c'entravano per niente. I primi furono i « fermenti organizzati » gli altri, come la pepsina e l'invertasi, « fermenti non organizzati ».

Nel 1876 il fisiologo tedesco Wilhelm Kühne fece un altro passo avanti. Suggerì che il termine « fermento » dovesse essere usato solo per i processi vitali. I fermenti non organizzati, che agivano in assenza della vita, furono chiamati « enzimi » da una parola greca che significa « nel lievito », dato che essi potevano essere ottenuti, fra l'altro, dal lievito. Dunque la posizione vitalista si manteneva, grazie ad intelligenti ritirate, ancora nel diciannovesimo secolo. E questa posizione implicava

sempre che esistesse la forza vitale, quale caratteristica della vita, soggetta a leggi diverse da quelle della natura inanimata.

Nel 1897 un chimico tedesco, Eduard Buchner, volendo preparare un estratto di lievito il più completo possibile e volendo farlo col minimo danno, decise di macinare le cellule di lievito con della sabbia, e poi filtrare il tutto. Così fece ed ottenne un succo chiaro che non conteneva nessuna cellula viva.

Secondo la nozione dei vitalisti dell'epoca, questo succo era morto e dunque, in particolare, completamente incapace di far fermentare lo zucchero. Perciò Buchner si sentì sicuro di poter proteggere il succo contro l'attacco dei batteri aggiungendovi una forte soluzione di saccarosio, comunemente usato a questo scopo. Ma con suo grande stupore il saccarosio iniziò la fermentazione: apparvero bolle di anidride carbonica e diventò alcool.

Il processo della fermentazione, che si era sempre creduto tipico della vita era stato provocato da elementi chimici morti; questo fece crollare, senza più nessuna speranza di riaversi, l'intera posizione dei vitalisti. Fermenti organizzati si erano comportati esattamente come quelli non organizzati, dal punto di vista energetico. Le leggi della termodinamica valevano dentro e fuori dalle cellule, in ogni modo e senza via di scampo.

I fermenti potevano essere prodotti dalla vita, ma non erano vivi essi stessi, e la loro azione era indipendente dalla vita. Da allora il termine « enzima » fu applicato a tutti i fermenti, dentro e fuori delle cellule, organizzati o non, mentre il termine « fermenti » veniva cancellato dal vocabolario scientifico.

Dare semplicemente un nome — enzima — alla catalisi organica associata con la vita, non risolveva nessun problema. Un nome non è una spiegazione.

Ciò che tormentava il pensiero dei biochimici, al volgere del secolo, era la questione della esatta natura chimica degli enzimi. Una reazione catalizzata generalmente conteneva solo quantità molto piccole di catalizzatore (almeno nel caso inorganico) così che sembrava ammissibile che gli estratti di enzimi potessero catalizzare molto potentemente le reazioni e tuttavia contenere troppo poco enzima da permetterne lo studio. Di più, ogni estratto di tessuto vivente conteneva così tante e così varie sostanze, a volte di natura molto complessa, che ci sarebbe voluta la pazienza di Giobbe e la saggezza di Salomone per decidere quale di esse fosse l'enzima, se anche c'era.

L'unico metodo di attaccare il problema, da principio, fu quello indiretto. La presenza della reazione significava che era presente l'enzima,

mentre l'assenza di reazione ne indicava l'assenza. Qualunque cosa avesse fermato la reazione, senza nessun effetto apparente sui composti chimici reagenti, poteva essere spiegata come una condizione che rendesse l'enzima inattivo.

Per esempio un lieve riscaldamento, ad una temperatura molto inferiore a quella di ebollizione dell'acqua, generalmente fermava l'azione catalitica dell'enzima in pochi minuti. E questo non era dovuto a nessun effetto sui reagenti perché, se anche questi erano riscaldati, poi si raffreddavano, e se a quel punto si aggiungeva una nuova soluzione di enzima, la reazione ripartiva subito. Il calore, dunque, agiva direttamente sulla molecola dell'enzima, che era, apparentemente, molto fragile, almeno nella sua resistenza al calore.

Si conosceva già una molecola che dimostrava una tale sensibilità al calore: la molecola di proteina. Poteva darsi che gli enzimi fossero proteine? Sembrava proprio così. Si conoscevano anche altre condizioni ambientali in grado di rompere la complessa molecola di proteina (come un aumento di acidità, o l'agitare meccanicamente una soluzione) e anche queste potevano interrompere l'azione catalitica degli enzimi. Sostanze chimiche, di cui si sapeva che si combinavano strettamente con le proteine, potevano interrompere una reazione catalizzata da enzimi. Altri enzimi, inoltre, che si sapeva che potevano rompere le proteine, spesso interrompevano le reazioni catalitiche degli enzimi in esame. All'inizio del ventesimo secolo si cominciava a prendere per certo, sulla base di questi fatti, che gli enzimi fossero proteine.

Questo punto di vista subì un arresto nel 1920 a causa di un fatto messo in evidenza dal chimico tedesco Richard Willstätter. Egli purificò una soluzione di enzimi fino ad un grado mai raggiunto prima, cercando di liberarli quanto più era possibile da ogni sostanza che non fosse un enzima. Alla fine ottenne una soluzione chiara, che aveva un alto potere catalitico (e perciò conteneva l'enzima), ma che, apparentemente non conteneva proteine. Tutte le prove chimiche impiegate a quei tempi per la ricerca delle proteine risultarono negative: non sembravano presenti. Poteva darsi che le prove di quell'epoca fossero troppo poco sensibili alla presenza delle proteine in una soluzione e che l'enzima stesso fosse presente in quantità così piccola che non sarebbe stato possibile metterlo in evidenza anche se si fosse trattato davvero di proteine. Ora noi sappiamo che questo era l'atteggiamento corretto da assumere, ma Willstätter non lo prese neppure in considerazione. La sua conclusione fu che, di qualsiasi cosa si trattasse, gli enzimi non erano certo proteine. Egli era un chimico di fama, vincitore di un premio Nobel, e il suo punto di vista ebbe moltissima influenza, e la sua posizione fu accettata per tutto il decennio che seguì.

Intanto un biochimico americano, James Batchellor Sumner, stava lavorando con frutti macinati di una pianta simile a quella del pane. Da questa egli estraeva una soluzione che poteva catalizzare la trasformazione (dissociazione delle molecole) dell'urea in ammoniaca e anidride carbonica. Di conseguenza l'enzima responsabile prese, naturalmente, il nome di « ureasi ». Dalla soluzione di ureasi, Sumner ottenne dei cristallini che, quando separati e sciolti nell'acqua pura risultavano avere l'azione dell'ureasi.

Sumner fece tutto ciò che gli riusciva di pensare per separare l'attività catalitica dai cristalli, ma non ci riuscì. Qualunque cosa distruggesse o anche solo danneggiasse i cristalli poneva termine anche all'attività catalitica, e Sumner non poté che concludere di avere veramente ottenuto l'enzima stesso sotto forma di cristalli. Dato che i cristalli si comportavano, a tutte le prove, come proteine, la sua conclusione fu che almeno l'ureasi era una proteina.

La scoperta di Sumner fu il primo passo contro il punto di vista di Willstätter, ma nel 1930 un altro biochimico americano, John Howard Northrop, annunciò che con i suoi collaboratori era riuscito a cristallizzare parecchi enzimi, compresa la pepsina. Altre cristallizzazioni seguirono rapidamente, e in ogni caso gli enzimi si rivelavano come proteine.

La teoria di Willstätter crollò sotto il peso dell'evidenza e negli anni trenta fu stabilito fermamente e in modo definitivo che gli enzimi erano proteine. Perciò ora si possono definire gli enzimi in modo perfettamente sicuro e in tutta brevità come « catalizzatori proteici » o « proteine catalizzanti ».

Capitolo 16

La struttura delle proteine

Alla luce di quanto abbiamo visto nel capitolo precedente è possibile tentare ancora una volta di distinguere fra la vita e la non vita, fra la lucertola e la roccia. Supponiamo che le cose stiano così:

Un organismo vivente è caratterizzato dalla possibilità che esso ha di effettuare diminuzioni locali e temporanee di entropia per mezzo di reazioni chimiche catalizzate da enzimi.

Che tale possibilità sia temporanea si riferisce al fatto che la lucertola non resterà viva per più di pochi anni anche se i suoi bisogni sono soddisfatti pienamente. Infatti, solo pochi animali (l'uomo e poche tartarughe) sembrano vivere fino a un secolo, e solo poche piante (certi alberi) possono vivere fino ad un millennio, mentre oggetti non viventi, come una roccia, possono mantenersi essenzialmente inalterati certamente per miliardi di anni e, probabilmente, per un tempo indefinito.

Che la possibilità di diminuzione di entropia sia locale significa che questo non è un fenomeno generale, contrario al secondo principio, ma che avviene a spese di un aumento di entropia in qualche altro punto del sistema di cui l'organismo vivente è parte.

Che tale possibilità sia realizzata mediante reazioni chimiche catalizzate da enzimi è la parte cruciale della definizione. È ciò che distingue un organismo vivente dagli altri sistemi che realizzano diminuzioni locali di entropia sfruttando sorgenti di energia come la radiazione del sole o il calore interno della terra. E lo distingue inoltre dalle macchine fatte dall'uomo che possono realizzare diminuzioni locali di entropia utilizzando macchine termiche, celle chimiche o altri metodi che non impiegano enzimi.

In certo qual modo questa è una distinzione arbitraria. Perché insistere sull'uso degli enzimi? Gli esseri umani oggi costruiscono calcolatori e

macchine automatiche che sembrano imitare sempre di più gli attributi tradizionali della vita, e anche della vita umana, persino cose astratte come il pensiero o la capacità di giudicare e imparare. Fino ad oggi nessun oggetto costruito dall'uomo approssima sufficientemente la complessità della vita, ma non potrà avvenire un giorno anche questo? E quando ciò avverrà, rifiuteremo di classificarlo come una manifestazione di vita solo perché non fa uso di enzimi? E cosa diremo allora, se mai l'uomo riuscirà ad isolare certi enzimi o a sintetizzarli e ne farà uso in certi stadi della costruzione di determinate macchine? Allora le macchine saranno vive?

Attaccando il problema da un altro lato, se qualcuno (grazie agli eventi degli ultimi anni, ciò non è più fantasia) andasse su un altro pianeta e si muovesse fra oggetti che possedessero tutti gli attributi che siamo soliti associare alla vita, compresa forse l'intelligenza, cosa direbbe? E supponendo anche, in generale, che alla base della loro esistenza non fossero gli enzimi né le proteine e nemmeno, addirittura, le reazioni chimiche, non dovrebbero per questo essere più considerati vivi?

Pensando a queste cose, rimpiango un poco che oggi non si accetti più la posizione vitalistica. Se i vitalisti avessero ragione e se esistessero due gruppi di leggi di natura, uno per i sistemi viventi e uno per i sistemi non viventi, sarebbe possibile stabilire la distinzione senza ambiguità alcuna. Un organismo vivente sarebbe quello che segue il primo gruppo di leggi mentre si direbbe non vivente un oggetto che seguisse il secondo.

E invece proprio per il fatto che la posizione vitalistica è considerata sbagliata (niente nel mondo della scienza oggi sembra così certo come il fatto che i sistemi viventi e non viventi sono governati dalle stesse leggi) risulta particolarmente difficile operare una netta distinzione fra organismi viventi e non. Nel tentare una distinzione troppo larga si rischierebbe di definire una stella o un sistema solare come esseri viventi, mentre una distinzione troppo stretta potrebbe portare a considerare vita solo quella di tipo antropomorfico.

C'è gente che considerando questo problema ha concluso senz'altro che la distinzione fra vita e non vita è senza senso. Tentare una tale distinzione, essi dicono, significa semplicemente inchinarsi ai nostri pregiudizi in materia, alla nostra nozione preconcetta che ci sia da un lato la vita e dall'altro la non vita. In realtà può esservi solo materia organizzata a diversi livelli di complessità, e « vita » e « non vita » sono termini arbitrari che si adoperano per indicare certi livelli di organizzazione o altri, senza una netta distinzione fra essi.

Io personalmente ho una certa simpatia per quest'ultimo punto di vista, ma debbo ammettere che ci lascia con le spalle piuttosto scoperte. Non

è detto che le distinzioni arbitrarie riflettano necessariamente la Verità, con la V maiuscola, anche se ci sono utili nel nostro modo di pensare. Quindi la distinzione fra chimica organica e inorganica è del tutto arbitraria ma la conserviamo perché ci è utile e non perché sia vera.

Dunque mi piacerebbe tenere la frase enunciata all'inizio di questo capitolo come un'utile e adeguata distinzione fra vita e non vita; breve, semplice, chiara e valida per tutti i casi che noi possiamo presumibilmente incontrare in questo momento della storia dell'uomo.

Ora che abbiamo finalmente trovato (con mia grande soddisfazione e, spero, anche vostra) la distinzione tra vita e non vita che ci proponevamo di trovare all'inizio del libro, abbiamo raggiunto una delle nostre mete. Questa sola, tuttavia, non ci accontenta perché rimangono senza risposta alcune altre questioni molto interessanti.

Dopo tutto catalizzatori e reazioni chimiche sono abbondanti anche nei sistemi non viventi, al di fuori di ogni dubbio. Le reazioni nei sistemi non viventi e negli organismi viventi sono sostanzialmente simili e seguono le stesse leggi di natura. E allora perché una semplice differenza nel catalizzatore dovrebbe realizzare quelle differenze così straordinarie che ci colpiscono quando paragoniamo la vita con la non vita? Non c'è dubbio che un'ape è un meccanismo più complicato che un aereo e che un topo è una costruzione molto più meravigliosa che una montagna.

Se è l'esistenza degli enzimi che realizza questa differenza, allora guardiamo agli enzimi attentamente e cerchiamo di trovare la ragione di ciò. Confrontando gli enzimi e i catalizzatori ordinari caratteristici dei sistemi non viventi, varie differenze s'impongono alla nostra attenzione. Gli enzimi sono più fragili e molto più facilmente disattivabili; sono anche molto più esigenti per quanto riguarda le condizioni sotto cui lavorano. La temperatura e l'acidità debbono essere rigorosamente giuste, certi ioni debbono essere presenti in piccole quantità, mentre altri debbono essere rigidamente esclusi, eccetera.

Inoltre ogni enzima è specializzato nel catalizzare un tipo ben determinato di reazioni. Mentre i catalizzatori ordinari come il platino o gli acidi accelerano una grande varietà di reazioni, certi enzimi sono molto limitati nella varietà delle reazioni che possono catalizzare. Infatti, di solito, un enzima può catalizzare una e una sola reazione mentre non produce nessun effetto su altre reazioni, per quanto esse possano essere simili a quella sola e unica.

Dal confronto di queste differenze di comportamento (che possono indicare solo gradi diversi più che tipi diversi, ma che sono ugualmente piuttosto vistose) risulta che la differenza essenziale sta nella struttura degli oggetti in questione. Gli enzimi infatti sono proteine, mentre gli

ordinari catalizzatori non lo sono. Sembra abbastanza naturale supporre che le proprietà non comuni degli enzimi risiedano nella crescita smisurata delle molecole delle proteine. Partiamo allora di qui.

Durante il diciannovesimo secolo era ben chiaro, circa la molecola di proteina, il solo fatto che essa era molto grossa.

Nel 1860 il chimico scozzese Thomas Graham trovò che se teneva separata dall'acqua pura una soluzione in acqua di una qualche sostanza mediante un foglio di pergamena, le molecole della sostanza disciolta spesso riuscivano a passare attraverso la membrana ed era possibile rivelarle nell'acqua che prima era pura, mediante opportuni esami chimici. Questo non accadeva per tutte le sostanze in soluzione; il cloruro di sodio e altre sostanze inorganiche solubili passavano attraverso la pergamena. Lo stesso facevano certe sostanze organiche solubili come i vari zuccheri, mentre una soluzione di proteine rimaneva al di là della membrana: le molecole di proteine non passavano. Graham distinse le due classi di composti, quelli che passavano attraverso la membrana e quelli che non passavano, assegnando loro nomi diversi. I primi erano sostanze che formavano facilmente cristalli se si faceva evaporare la soluzione, e perciò furono detti « cristalloidi ». D'altra parte una delle soluzioni proteiche che egli esaminò fu la colla e quindi chiamò le sostanze che non passavano attraverso la pergamena « colloidi ».

La spiegazione di tutto ciò (che, con qualche rifinitura, vale tutt'oggi) è che nella pergamena ci sono forellini submicroscopici che permettono il passaggio delle molecole piccole ma non di quelle grosse. A causa di ciò, la pergamena e le altre membrane di questo tipo (particolarmente le membrane costituite di cellule viventi) sono dette « membrane semi-permeabili ».

Questo rende possibile uno dei metodi più comuni per purificare le soluzioni di proteine. La soluzione di proteine è posta in un sacchetto, legato in cima, fatto con una membrana semi-permeabile (generalmente oggi si adopera budello, come per il salame), e quindi immersa in acqua corrente. Tutte le sostanze di basso peso molecolare passano attraverso la membrana e sono portate via, lasciando solo le grosse molecole delle proteine. Questo processo è noto come « dialisi » (*figura 23*).

Il fatto che le proteine non passino attraverso una membrana semipermeabile pone un limite inferiore alle dimensioni della molecola proteica mentre il fatto che essa rimanga completamente in soluzione pone un limite superiore. Ora vi spiego il perché.

Ogni particella sospesa nell'acqua è sollecitata da due forze opposte. Prima la forza di gravità che trae le molecole verso il basso (supponendo che siano più dense dell'acqua) e, seconda, il bombardamento a

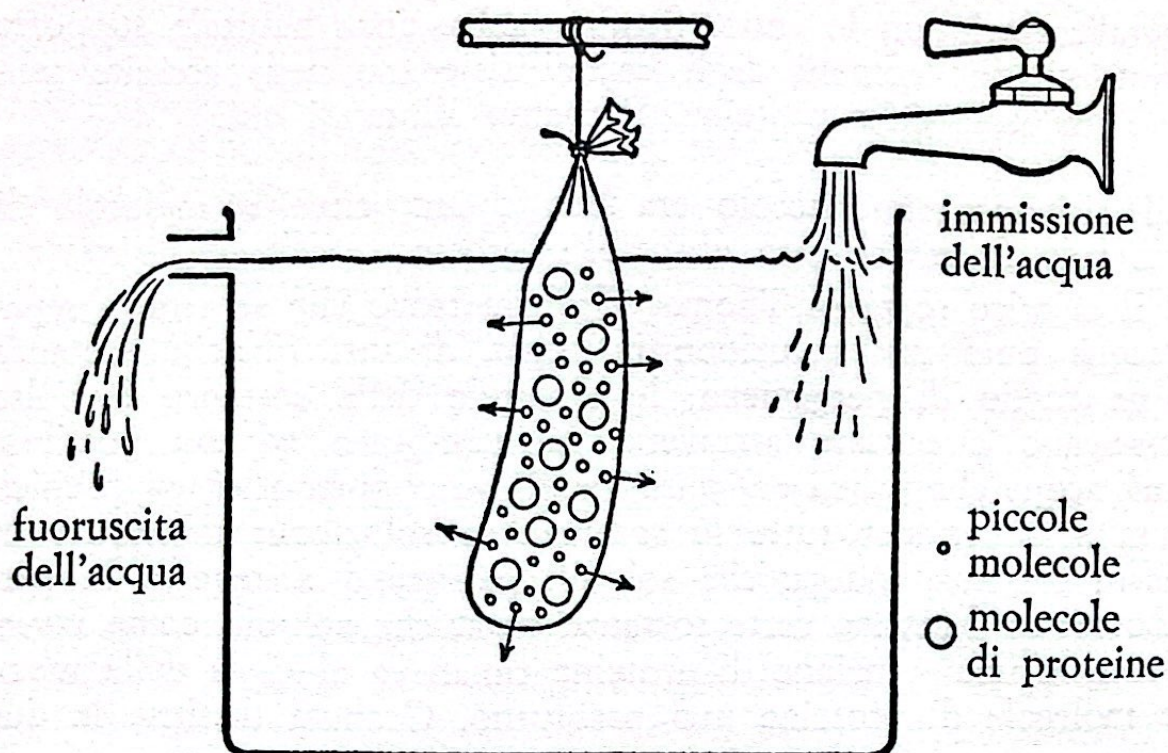



Fig. 23. Dialisi attraverso una membrana semipermeabile.

caso delle molecole d'acqua, che tende a tenerle mescolate omogeneamente nella soluzione. (Se le particelle portano una carica elettrica ci sono anche le forze elettrostatiche che possono farle agglomerare o tenerle separate, ma per il momento le trascureremo).

Per le particelle di dimensioni visibili, la forza di gravità è la più forte e le particelle cadono in basso. Ma a mano a mano che le dimensioni delle particelle diminuiscono, l'effetto del bombardamento molecolare diventa più importante e il numero di quelle che si adagiano sul fondo diminuisce corrispondentemente. Questo possiamo vederlo anche da noi se buttiamo un pugno di terra in un recipiente pieno d'acqua. I sassi presenti scendono immediatamente sul fondo. Dopo di che qualche particella un po' più piccola scende in basso, e poi quelle ancor più piccole e anche quelle finissime finiscono per cadere. Alla fine una specie di nebbiolina rimane in sospensione per il fatto che alcune particelle non sono cadute sul fondo. Sono così piccole che l'effetto del bombardamento molecolare riduce la loro possibilità di assestamento (« velocità di sedimentazione ») a valori minimi, se non addirittura a zero.

Le particelle che sono sufficientemente piccole da restare in sospensione indefinitamente sono anche troppo piccole per potersi vedere con gli ordinari microscopi. Comunque sono abbastanza grandi da riflettere la luce, effetto scoperto dal fisico inglese John Tyndall dopo il 1870 e chiamato, di conseguenza, « effetto Tyndall ». Se si guarda una tale sospensione ad angolo retto rispetto al cammino di un raggio di luce

incidente su di essa, si vede il raggio nettamente interrotto da un filo di nebbia, e tale nebbia rappresenta la piccola frazione di luce diffusa verso l'occhio dell'osservatore.

Se si pone l'occhio ad un ultramicroscopio le particelle diventano visibili come punti luminosi. Per particelle ancor più piccole l'effetto diventa più debole finché al punto in cui esse sono sufficientemente piccole da passare attraverso una membrana semi-permeabile l'effetto è troppo debole per potersi vedere e la soluzione è « otticamente trasparente ».

Le soluzioni di proteine mostrano l'effetto Tyndall. Questo, unito al fatto che le molecole delle proteine sono abbastanza grosse da non poter attraversare certe membrane semi-permeabili, e nello stesso tempo tanto piccole da rimanere in sospensione indefinitamente, mostra che quelle molecole sono di « dimensioni colloidali ».

Le particelle di dimensioni colloidali hanno diametri da 1 a 1 000 millimicron (essendo un millimicron la miliardesima parte del metro). Anche le particelle colloidali più piccole contengono qualche migliaio di atomi, mentre le più grosse possono arrivare al migliaio di miliardi. I vari atomi che formano una molecola di proteina hanno pesi atomici, in media, attorno a 7. Dunque possiamo dire che i pesi minimo e massimo che permettono ad una molecola di proteina di restare allo stato colloidale sono 7 000 e 7 000 000 000 000. Questo è un intervallo piuttosto ampio ma dà una idea di quanto debbano essere grosse le molecole di proteina confrontate con quelle di altre sostanze come, per esempio, il cloruro di sodio (peso molecolare 58,5) o il glucosio (peso molecolare 180).

Durante l'ultimo quarto del diciannovesimo secolo gli scienziati attaccarono il problema di stabilire valori precisi per il peso molecolare di molecole gigantesche, come appunto quelle delle proteine. Un metodo era quello di far uso della dialisi. Se una soluzione proteica è da una parte di una membrana semi-permeabile, mentre dall'altra parte si trova acqua pura, le molecole d'acqua possono passare liberamente attraverso la membrana in entrambe le direzioni. Dalla parte della soluzione però, le grosse molecole di proteine, che non possono passare attraverso i pori della membrana, tappano, per così dire, alcuni dei pori attraverso cui, altrimenti, l'acqua posserebbe.

Il risultato è che le molecole d'acqua passano dal lato dell'acqua pura a quello della soluzione più rapidamente di quanto facciano nel verso opposto. C'è dunque un deciso flusso d'acqua nella soluzione, per cui il livello sale in questa parte, e diminuisce nell'acqua. Il peso dell'acqua corrispondente alla differenza di livello esercita una pressione che è contraria al flusso dell'acqua e che può, infine, fermarlo.

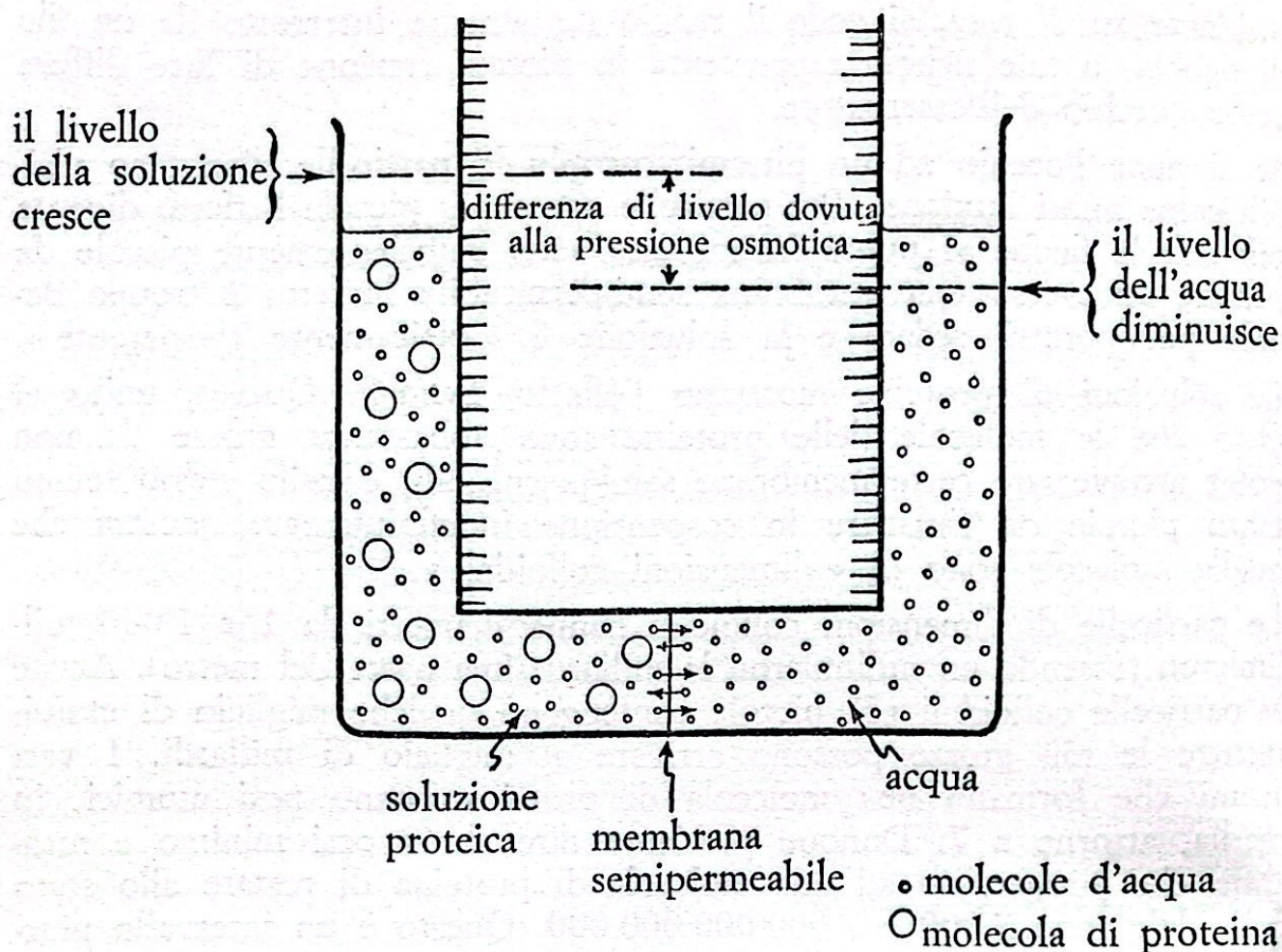



Fig. 24. Apparato per determinare la pressione osmotica e i pesi molecolari delle proteine.

Questo moto dell'acqua nella soluzione è un esempio di « osmosi » (da una parola greca che significa « spingere ») e la pressione che ne deriva è detta « pressione osmotica » (*figura 24*). L'entità della pressione osmotica dipende dal numero di grosse molecole che chiudono i pori; più grande è questo numero, maggiore è la pressione.

Supponiamo di cominciare con una certa quantità di proteina. Più grande è la molecola di quella particolare proteina, minore è il numero di molecole in cui quella quantità può essere suddivisa. Quindi, per una data quantità in peso di proteine, più bassa è la pressione osmotica più alto è il peso molecolare.

Il primo tentativo di misurare le pressioni osmotiche prodotte da soluzioni colloidali differenti fu fatto da un botanico tedesco, Wilhelm Pfeffer, nel 1877. Nel 1885 il chimico fisico olandese Jacobus Hendricus van't Hoff ottenne la relazione esatta fra pressione osmotica e peso molecolare.

Nel 1917 la determinazione del peso molecolare mediante la pressione osmotica era divenuta una cosa perfettamente realizzabile e in quello

stesso anno il chimico danese Sören Peter Lauritz Sörensen trovò che l'albume delle uova aveva peso molecolare 34 000. Subito dopo si trovò che il peso molecolare dell'emoglobina (la proteina principale dei globuli rossi del sangue) era 67 000.

Sfortunatamente la pressione osmotica diminuisce molto in fretta intorno a questi pesi molecolari, e non appena questi raggiungono l'ordine di grandezza delle centinaia di migliaia una misura accurata diventa impossibile. Per molte proteine, quindi, la determinazione del peso molecolare non si poté fare; intorno al 1925 era ormai evidente che il loro peso molecolare ben raramente era inferiore a 10 000 e che molte importanti proteine avevano pesi molecolari di poco inferiori a 100 000.

Un'altra linea di attacco, anziché quella della diffusione attraverso una membrana, fu quella della sedimentazione. Come ho detto in precedenza, più piccola è la particella, minore è la sua velocità di sedimentazione. Sfortunatamente però tutte le molecole delle proteine sono abbastanza piccole da avere velocità di sedimentazione uguale a zero, sicché non è possibile distinguere le molecole più grosse dalle più piccole, almeno in condizioni ordinarie.

Per poter fare uso della velocità di sedimentazione, bisogna cercare di rafforzare il campo gravitazionale, in modo che le molecole di proteine effettivamente sedimentino, con velocità dipendente dalle loro dimensioni. Variare la forza di gravità è ovviamente al di là delle possibilità umane, ma si può far uso di un altro fenomeno, che porta allo stesso risultato. Se un recipiente contenente un liquido è posto in rapida rotazione, il contenuto ha la tendenza ad allontanarsi dall'asse di rotazione muovendosi verso la parte del recipiente più lontana dal centro. Questo « effetto centrifugo » è sotto molti aspetti, del tutto simile alla gravità e, come questa, favorisce la sedimentazione. Di più, al contrario della gravità, la forza centrifuga può essere aumentata facilmente, semplicemente facendo ruotare il contenitore più rapidamente.

Nel 1925 il chimico svedese Theodor Svedberg progettò una « ultracentrifuga » che poteva ruotare così rapidamente da creare un campo centrifugo capace di far sedimentare le molecole di proteine dalla soluzione. (Attualmente si possono costruire ultracentrifughe capaci di sviluppare campi equivalenti a 500 000 volte quello della gravità terrestre). L'andamento della sedimentazione può essere seguito durante la rotazione dell'ultracentrifuga per mezzo di ingegnosi congegni ottici. Quando nella soluzione sono presenti tipi diversi di proteine, si può distinguere l'entità di sedimentazione di ciascuna di esse; questa dipende sia dalla forma che dal peso della molecola, nel senso che una molecola allungata si separa dalla soluzione più rapidamente di una sferica dello stesso peso. Quindi bisogna determinare anche la forma delle molecole con

metodi indipendenti affinché l'entità della sedimentazione dia una informazione accurata circa il peso molecolare.

Per mezzo dell'ultracentrifuga, il campo dei pesi molecolari determinabili sperimentalmente si allargò. Il fibrinogeno (una proteina presente nel sangue e responsabile della sua capacità di coagularsi) risultò avere peso molecolare 330 000. Le molecole di emocianina (una proteina blu presente nel sangue di certi animali marini, come i molluschi) risultano avere pesi molecolari che vanno da 4 000 000 in su, mentre le proteine che costituiscono i virus hanno pesi molecolari superiori a 10 000 000.

In questo momento, tuttavia, ci stiamo occupando degli enzimi e questi non si trovano affatto fra le molecole più grosse di proteine. Il peso molecolare degli enzimi può variare fra 10 000 e 500 000 mentre pochissimi sono gli enzimi che hanno peso molecolare fuori di questo intervallo.

Le grandi dimensioni delle molecole degli enzimi, paragonate con quelle dei catalizzatori ordinari, non sono una spiegazione sufficiente delle loro insolite proprietà. Molti altri tipi di molecole organiche hanno dimensioni gigantesche: l'amido, la cellulosa, il caucciù, e molte materie plastiche sintetiche possiedono molecole giganti, ma nessuna di queste ha proprietà enzimatiche.

Una differenza importante fra le proteine (comprendenti naturalmente gli enzimi) e le altre molecole giganti è la relativa facilità con cui la maggior parte delle molecole proteiche può essere distrutta. È facile dire che le molecole giganti sono di per sé instabili e possono essere fatte crollare facilmente mediante vibrazioni, ottenibili con un aumento di temperatura; ma perché queste agiscono sulle proteine e non sulle altre molecole giganti? Le dimensioni, da sole, non implicano necessariamente la fragilità. Col legno, che ha molecole gigantesche, si possono costruire case che restano in piedi grandissimo tempo senza deteriorarsi. Allora cerchiamo qualche cosa di più profondo che non la semplice dimensione delle molecole.

Due strutture di eguali dimensioni possono avere differenti stabilità, per la natura delle unità di cui sono fatte. Una costruzione di un metro e mezzo costruita di blocchi di legno è un modello di stabilità se paragonata con una costruzione complicata, ugualmente alta, di carte da gioco. Possiamo paragonare le unità di cui sono fatte le molecole di proteine con il glucosio, unità dell'amido e della cellulosa, e vedere quale differenza può esservi?

Ma determinare l'unità strutturale della proteina risultò molto più difficile che determinare quella delle altre molecole giganti. Uno dei primi tentativi fu fatto dal chimico francese M. H. Braconnot che era già riuscito a spezzare una grande varietà di carboidrati scaldandoli insieme

con acido, sull'esempio di Kirchhoff; nel 1820 si dedicò alle proteine e cominciò con la gelatina.

Egli trovò che anche questa poteva essere dissociata dagli acidi e che si ottenevano in questo modo cristalli dolci. Subito pensò trattarsi di una varietà di zucchero e lo chiamò « zucchero di gelatina ». Poco dopo però, egli poté ottenere dai cristalli una sostanza che era, senza tema d'errore, ammoniaca (NH_3); ciò significava che essi contenevano atomi di azoto e non potevano dunque essere uno zucchero del tipo solito. La sostanza fu allora chiamata « glicina » da una parola greca che significa « dolce »; il suffisso « ina » era quello solito utilizzato dai chimici per le sostanze contenenti azoto.

Questo comunque, non risolveva il problema delle unità strutturali delle proteine. Mentre la maggior parte delle molecole giganti sembravano avere una stessa unità strutturale, e scoprirla significava aver risolto il problema, per le proteine non era così. Altre unità furono scoperte oltre alla glicina. Braconnot steso ne individuò una che poi chiamò « leucina », e durante il diciannovesimo secolo e all'inizio del ventesimo altre nuove ne furono aggiunte alla lista.

Il numero esatto di tali unità strutturali non è facile da stabilire dato che alcune di esse compaiono solo in un numero limitato di proteine ed è difficile stabilire se una particolare unità, che compare solo in una proteina, sia da includere nella lista generale. Un compromesso è considerare come unità fondamentali i diciannove differenti composti che si trovano nei prodotti di frazionamento di quasi tutte le proteine. I nomi di questi, in ordine di scoperta, si trovano nella tabella 5.

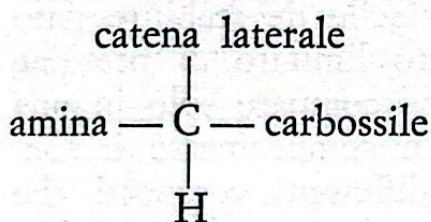
Tabella 5. *Le unità fondamentali delle molecole di proteine*

Nome	*Anno della scoperta*	*Nome*	*Anno della scoperta*
Glicina	1820	Istidina	1896
Leucina	1820	Cistina	1899
Tirosina	1849	Cisteina	1901
Serina	1865	Valina	1901
Acido glutamico	1866	Prolina	1901
Acido aspartico	1868	Triptofano	1901
Fenilalanina	1881	Isoleucina	1903
Alanina	1888	Metionina	1922
Lisina	1889	Treonina	1935
Arginina	1895		

Questa è senza dubbio una lista eterogenea, come appare anche dai nomi, tuttavia questi composti hanno molto in comune. Per esempio, ciascuno possiede una combinazione di atomi detta « gruppo carbossilico », che ha proprietà acide. Di più, ciascuno possiede una combinazione atomica detta « gruppo aminico ». A causa di ciò, Berzelius, fino dal 1848, aveva suggerito di chiamare questi composti « aminoacidi », suggerimento che poi fu seguito. Le unità strutturali delle molecole di proteine sono dunque i vari aminoacidi. In tutti i casi il gruppo carbossilico e il gruppo aminico sono separati da un atomo di carbonio, così che la molecola dei vari aminoacidi ottenibili dalle proteine ha la seguente struttura:

amina — C — carbossile

Nel caso della glicina, il più semplice degli aminoacidi (e il primo ad essere stato scoperto) ci sono due atomi di idrogeno attaccati a quello centrale del carbonio, e questa è tutta la molecola. Nel caso di tutti gli altri aminoacidi l'atomo centrale di carbonio è attaccato a uno di idrogeno e ad un gruppo più o meno complesso di atomi contenenti carbonio, che è chiamato « catena laterale ». Una struttura un po' più elaborata per gli aminoacidi può essere la seguente:

```
        catena laterale
              |
amina — C — carbossile
              |
              H
```

Nelle linee generali, e cioè nella struttura, gli aminoacidi sono molto simili, ma differiscono fortemente nei dettagli poiché ciascuno di essi possiede una catena laterale diversa.

Al volgere del secolo, dopo che si erano isolati una dozzina di aminoacidi dalle proteine, i tempi erano maturi per tentare di invertire il processo e ottenere dagli aminoacidi le proteine. Questo problema fu affrontato dal chimico tedesco Emil Fischer. Usando le tecniche della chimica organica, così come erano state sviluppate nel secolo precedente, egli trattò misture di amine sotto condizioni tali da favorirne la combinazione.

Nel 1907 egli riuscì ad ottenere una molecola fatta di diciotto aminoacidi, costituita da quindici glicine e tre leucine. (Catene relativamente così piccole di aminoacidi prendono il nome di « peptidi », da una parola greca che significa « digestione », poiché vengono prodotti nei processi digestivi).

Nell'ottenere ciò, Fischer dimostrava definitivamente che gli aminoacidi erano i blocchi costitutivi delle proteine, poiché il suo prodotto aveva tutte le proprietà che ci si poteva aspettare da un molecola molto semplice di proteina. Egli poté inoltre mostrare che il gruppo carbossilico di

un aminoacido si combinava col gruppo aminico di un altro, così che lo scheletro dei peptidi da lui ottenuti poteva essere del tipo:

amina — C — carbossile — amina — C — carbossile — amina — C —
— carbossile — amina — C — carbossile —

Ciascun atomo centrale di carbonio dei vari aminoacidi legati insieme porta la sua catena laterale (oppure un atomo di idrogeno nel caso della glicina) così che la « ossatura » della molecola di proteina può essere vista come un susseguirsi di catene laterali di tipi differenti e ordinate in modo diverso a seconda della natura e dell'ordine degli aminoacidi della catena.

Il legame fra il gruppo carbossilico e il gruppo aminico, dimostrato per la prima volta da Fischer, è chiamato « legame peptidico » e da allora le prove accumulate dall'esperienza hanno dimostrato in modo inconfutabile che le proteine che normalmente si trovano in natura sono fatte di aminoacidi uniti mediante legami peptidici. Un metodo sviluppato nel 1947 dal biochimico israelita E. Katchalski, che impiega molecole di aminoacidi un po' modificate, porta alla formazione di peptidi contenenti fino a duecento unità di aminoacidi.

La natura dei blocchi costitutivi è sufficiente, come vedete, a porre le proteine in una categoria del tutto diversa da quella delle altre molecole giganti. Le molecole di amido e di cellulosa sono fatte essenzialmente di un'unica unità: quella di glucosio. La molecola gigante di « inulina » (una sostanza simile all'amido prodotta dal carciofo di Gerusalemme) è fatta solo di molecole di fruttosio. La gomma è fatta di unità di un idrocarburo detto « isoprene », e di quelle sole. L'« acido ialuronico », una sostanza scivolosa che lubrifica le nostre giunture, è costituito da due tipi diversi di zuccheri modificati, fra loro alternati. Le plastiche sintetiche sono fatte tutte di una stessa unità o di due, alternate.

La molecola di un certo amido, allora, può differire da quella di un altro nel numero di unità di glucosio che possiede, un tipo di inulina può differire da un altro per il numero di unità di fruttosio che possiede, e così via. Questo permette di realizzare delle differenze di proprietà, tra molecole giganti dello stesso tipo, molto maggiori di quanto non sia possibile nel regno delle piccole molecole, e tuttavia questa varietà enorme di differenze diventa insignificante al confronto di ciò che è possibile per le molecole di proteina.

La molecola delle proteine è composta di diciannove aminoacidi diversi (a meno di uno o due) e questi possono essere presenti in quantità qualsiasi in una particolare molecola e in ogni ordine possibile lungo la catena peptidica. Ogni diversa sistemazione degli aminoacidi produce una distribuzione differente delle varie catene laterali, e quindi molecole

di proprietà differenti in ciascun caso. La differenza non consiste semplicemente nel fatto che una molecola può essere fatta di una catena di diciotto aminoacidi e un'altra di diciannove. Due molecole, ciascuna fatta di diciotto o diciannove molecole, possono ancora differire se è diverso l'ordine dei particolari aminoacidi presenti.

Quante varietà sono dunque possibili? Supponiamo di costruire una molecola di proteina con diciannove aminoacidi diversi. Potremmo cominciare la catena con uno qualsiasi dei diciannove aminoacidi e così avremmo diciannove possibilità; potremmo scegliere uno qualsiasi dei diciotto aminoacidi rimanenti come secondo, e così, per quanto riguarda le prime due unità avremmo in tutto 19×18 possibili combinazioni. Per ciascuna di queste avremmo diciassette possibilità diverse per occupare il terzo posto, e così il numero di combinazioni possibili è ora $19 \times 18 \times 17$.

Continuando questi ragionamenti ne risulta che il numero totale di modi differenti di combinare diciannove diversi aminoacidi in una lunga catena è $19 \times 18 \times 17 \times 16 \times 15 \times 14 \times 13 \times 12 \times 11 \times 10 \times 9 \times$ $\times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1$; questo numero è detto « 19 fattoriale » e indicato simbolicamente con «19! ». I fattoriali crescono rapidamente a mano a mano che il numero di interi nella serie aumenta, e rapidamente raggiungono valori straordinariamente alti, così che il punto esclamativo nel simbolo pare veramente giustificato. Come esempio potete calcolarvi il valore di 19! oppure, se mi credete sulla parola, vi dico che supera i cento quadrilioni; infatti $19! = 121\,646\,600\,408\,832\,000$. Dunque le molecole possibili, ciascuna con proprietà differenti, che si possono costruire semplicemente con diciannove aminoacidi diversi supera i cento quadrilioni.

Ma le molecole di proteine contengono molto di più che diciannove aminoacidi. La molecola di emoglobina, che ha peso molecolare 67 000 è fatta di 539 aminoacidi. Non sono tutti differenti, per la verità, (fatto questo che abbassa il numero delle possibili combinazioni diverse) ma, anche così, il numero delle diverse maniere in cui possono disporsi gli aminoacidi in una molecola di emoglobina è qualcosa come 4×10^{619} ossia un 4 seguito da 619 zeri.

Il senso di un numero così alto è del tutto inafferrabile. A mala pena esso mostra che il numero di proteine diverse ottenibili con diciannove aminoacidi, presenti ciascuno in quantità qualsiasi è praticamente infinito, come il numero di libri differenti che si possono scrivere con le ventun lettere dell'alfabeto, o il numero di composizioni musicali diverse che si possono ottenere con le ottantotto note di un pianoforte.

Viceversa il significato di tale numero è ben chiaro ed estremamente interessante dal punto di vista energetico. È relativamente facile mettere insieme degli aminoacidi, così alla cieca, come fecero Fischer e

Katchalski. Ciò equivale a prendere una manciata di carte da gioco e ammucchiarle senza guardarle nemmeno.

Tuttavia dato che un mucchietto di carte, anche se fatto senza criterio, rappresenta una situazione più ordinata che non quella in cui le carte sono tutte sparpagliate, l'operazione dell'ammucchiare fa diminuire l'entropia. (Ricordate la relazione fra entropia e ordine descritta nel capitolo 6). Allo stesso modo la formazione di un peptide da un dato numero di aminoacidi comporta una diminuzione di entropia.

Dato poi che la formazione di una particolare proteina, come l'emoglobina, con un numero virtualmente infinito di combinazioni possibili di aminoacidi equivale ad ammucchiare un grande numero di carte in un ordine ben determinato, l'aumento di ordine e quindi la diminuzione di entropia è enorme. Quella dell'organismo è dunque un'impresa veramente straordinaria, non tanto perché combina semplicemente degli aminoacidi in una catena peptidica, ma perché li combina in quella *particolare* catena.

Per questa ragione non ha grande importanza determinare la formula di una proteina, se ci si limita a contarne gli atomi. Facendo così si troverebbe qualcosa di simile a questo:

$C_{1864}H_{3012}O_{576}N_{468}S_{21}$

Questa è la formula, atomo per atomo, di una proteina detta « β-lattoglobulina », che si trova nel latte. Comunque, dato che questo conteggio di atomi non ci dice nulla circa il tipo di aminoacidi presenti, è poco interessante. Una molecola di proteina deve essere analizzata in termini del suo contenuto di aminoacidi e non della sua composizione atomica. Il metodo più efficace per analizzare il contenuto in aminoacidi di una molecola di proteina è di dissociarla in una miscela di aminoacidi, scaldandola un poco con degli acidi per esempio, e analizzando poi la miscela per cercare quali aminoacidi contenga. Sfortunatamente spesso il miscuglio è così complesso e molti aminoacidi hanno proprietà così simili che fare una separazione netta in aminoacidi individuali è quasi impossibile. E infatti fino al 1940 tale analisi rimase incompleta e piuttosto poco accurata.

Nel 1944 però, due biochimici inglesi, A. J. P. Martin e R. L. M. Synge, progettarono la tecnica della cromatografia su carta. Una goccia del miscuglio di aminoacidi viene posta sul bordo di una carta molto porosa (« carta da filtro ») ed è lasciata asciugare. Le molecole di aminoacidi rimangono saldamente attaccate ad una sottile e invisibile pellicola d'acqua sulla carta. Ora un liquido organico come l'alcool butilico (un parente vicino del familiare alcool etilico) può risalire la carta, per azione capillare. (Tutti abbiamo visto l'effetto della capillarità facendo una macchia di inchiostro).

Tabella 6. *Gli aminoacidi nell'albumina del plasma*

Aminoacidi	*Numero presente* nella proteina	*Aminoacidi*	*Numero presente* nella proteina
Acido glutamico	80	Tirosina	18
Leucina	58	Cistina	16
Lisina	58	Istidina	16
Acido aspartico	46	Glicina	15
Valina	45	Isoleucina	9
Fenilalanina	33	Metionina	6
Prolina	31	Cisteina	4
Treonina	27	Triptofano	1
Arginina	25	Alanina	0
Serina	22	Totale	510

A mano a mano che l'alcool butilico passa attraverso la miscela secca degli aminoacidi, ciascuno è soggetto a due tendenze: rimanere fermo nello strato d'acqua, oppure unirsi all'alcool butilico e muoversi con esso. Tutti gli aminoacidi fanno allora una specie di compromesso, e cioè si muovono anch'essi sulla carta, con l'alcool butilico, ma meno rapidamente di questo. Di più, ciascun aminoacido fa un compromesso un po' differente (poiché ciascuno, grazie alla differente costituzione molecolare, è solubile in proporzione diversa nell'acqua e nell'alcool). Ciascuno dunque si muove con velocità diversa e, dopo un poco, ogni aminoacido occupa una posizione differente sulla carta. In questo modo gli individui di una miscela anche molto complessa possono essere separati e analizzati singolarmente.

Utilizzando la cromatografia su carta sono stati analizzati gli aminoacidi contenuti in parecchie proteine. Per esempio, una molecola di albumina del plasma nel sangue umano risulta costituita dei diciannove aminoacidi indicati nella tabella 6 e nelle proporzioni ivi date.

Naturalmente, anche il numero di aminoacidi di ogni tipo presenti nella molecola di una proteina non ci dice ancora abbastanza. In che ordine si trovano gli aminoacidi?

Questo potrebbe sembrare un problema assurdo, senza speranza di soluzione; il numero di modi in cui gli aminoacidi si possono sistemare in una molecola di proteina, anche piccola, è così straordinariamente grande,

che individuare la situazione giusta, nel numero virtualmente infinito di sbagliate, sembrerebbe veramente la ricerca di un ago in un universo di paglia.

Il fatto che il problema, nonostante ciò, si poté risolvere, si deve al genio umano, personificato nel biochimico inglese Frederick Sanger e in quelli che lavoravano con lui. Egli stava maneggiando dell'insulina, una proteina dalla molecola piuttosto piccola essendo composta solo di cinquanta aminoacidi e avendo un peso molecolare di solo 6 000. (Anche così, però, il numero di possibili disposizioni di quegli aminoacidi era molto maggiore di 10^{100}, cioè un 10 seguito da 100 zeri).

Il metodo di Sanger, ridotto alle sue linee essenziali, era quello di frammentare via via le molecole, ottenendo come prodotti finali dei frammenti di peptidi, fatti di due, tre o quattro aminoacidi. L'ordine degli aminoacidi era facile da stabilire nei frammenti e così, compiendo il ragionamento alla rovescia si poteva trovare l'ordine nei frammenti più grossi che comprendevano quelli piccini, e così via. Alla fine era possibile determinare l'ordine generale del gruppo di aminoacidi che aveva dato tutti i frammenti.

Nella pratica, però, questo non è così facile come potrebbe sembrare a parole. Il lavoro da fare è paurosamente lungo ed estremamente delicato. Non di meno, dal 1953 in poi, dopo quasi un decennio di ricerche, fu possibile dire quale era la struttura dell'insulina aminoacido per aminoacido, e fu anche possibile dimostrare che la insulina ottenuta dai bovini era diversa da quella ottenuta dai suini per la sostituzione di un aminoacido con uno differente in una certa posizione della catena.

Lo stesso metodo fu utilizzato per determinare la struttura di altre molecole di proteine anche più complicate. Nel 1959 si determinò, nella sua completezza, la struttura dell'enzima « ribonucleasi » con 121 aminoacidi nella molecola.

Una volta noto l'ordine degli aminoacidi divenne possibile pensare seriamente di affrontare il problema della enorme diminuzione di entropia in gioco nelle sintesi di una specifica molecola di proteina. Ma questo è tutt'altro che un compito facile. La molecola di proteina in questione dovrebbe essere costruita con un certo numero di passi successivi, ognuno specificamente volto ad aggiungere un particolare aminoacido, e non un altro, alla catena. Naturalmente, da principio, solo le molecole più piccole lasciavano qualche speranza di poter essere sintetizzate. La sintesi fu ottenuta per la prima volta dal biochimico americano Vincent du Vigneaud e dai suoi collaboratori, nel 1953. Essi sintetizzarono la molecola di « ossitocina » un ormone prodotto dall'ipofisi. Esso possiede una molecola così piccola (fatta appena di otto aminoacidi) che a mala pena le si

può dare il nome di proteina, e tutta vial'avvenimento fu accolto con grande entusiasmo. Si vide che il prodotto sintetico aveva tutte le proprietà di quello naturale, così che la sintesi poté provare, in maniera diretta, la struttura molecolare dell'ormone, mentre fino ad allora essa era stata solamente dedotta sulla base di un'evidenza più o meno indiretta. Nel 1960 un altro biochimico americano, Klaus Hofmann, fece un altro passo avanti e riuscì a sintetizzare una porzione costituita da 23 aminoacidi della molecola dell'ormone « adrenocorticotropo », un altro prodotto della ipofisi. Attualmente i chimici stanno aprendo la strada alla comprensione della composizione delle molecole di proteine e, considerando che il lavoro vero e proprio in questa direzione cominciò solo quindici anni fa, le speranze per il futuro non sono davvero senza fondamento.

Nota integrativa dell'editore italiano

Non passa giorno, si può ben dire, che nuovi risultati sperimentali, nuove scoperte non arricchiscano le nostre conoscenze sulla struttura delle proteine e degli acidi nucleici. Le nozioni sulle funzioni biologiche di queste macromolecole aumentano anch'esse di pari passo tanto che oggi disponiamo di un quadro abbastanza coerente anche se non ancora com-

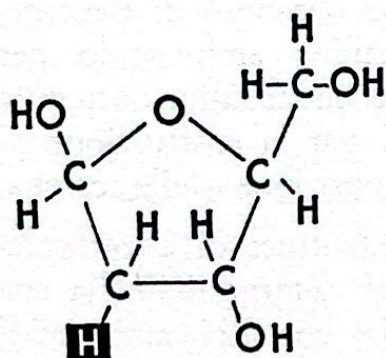



Fig. 25. Deossiribosio.

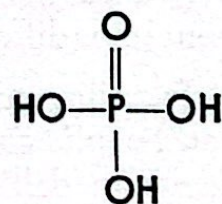



Fig. 26. Acido fosforico.

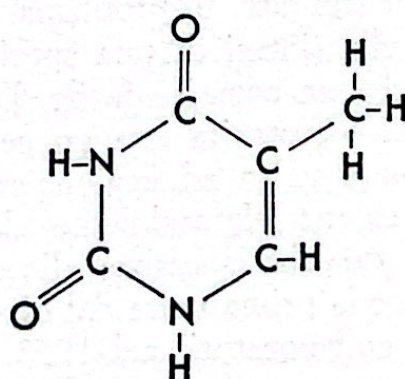
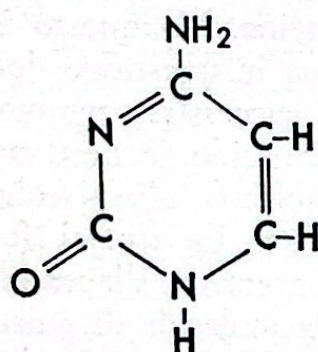



Fig. 27. Pirimidine presenti nel DNA: citosina e timina.

pleto dei rapporti tra struttura e funzione di questi costituenti cellulari. L'organizzazione strutturale delle proteine si articola a vari livelli caratterizzati da una diversa complessità e dalla partecipazione prevalente di legami chimici di natura diversa. Per struttura primaria delle proteine si intende la disposizione ordinata dei singoli aminoacidi nella catena polipeptidica, legati fra loro con il legame covalente peptidico.

Gli aminoacidi che costituiscono le proteine sono venti: glicina, alanina, leucina, isoleucina, valina, serina, treonina, cisteina, metionina, acido aspartico, acido glutammico, asparagina, glutammina, lisina, arginina, istidina, triptofano, prolina, fenilalanina, tirosina. Nel collageno e nella gelatina si trovano due altri aminoacidi, ossiprolina e ossilisina che provengono dalla trasformazione rispettivamente della prolina e della lisina. Questa trasformazione ha luogo quando i due precursori sono già inseriti nella catena polipetidica. La cistina, che si può isolare dalle proteine, è il prodotto di ossidazione di due residui di cisteina appartenenti a due diverse o ad una sola catena polipeptidica. Non molto tempo fa uno dei problemi più

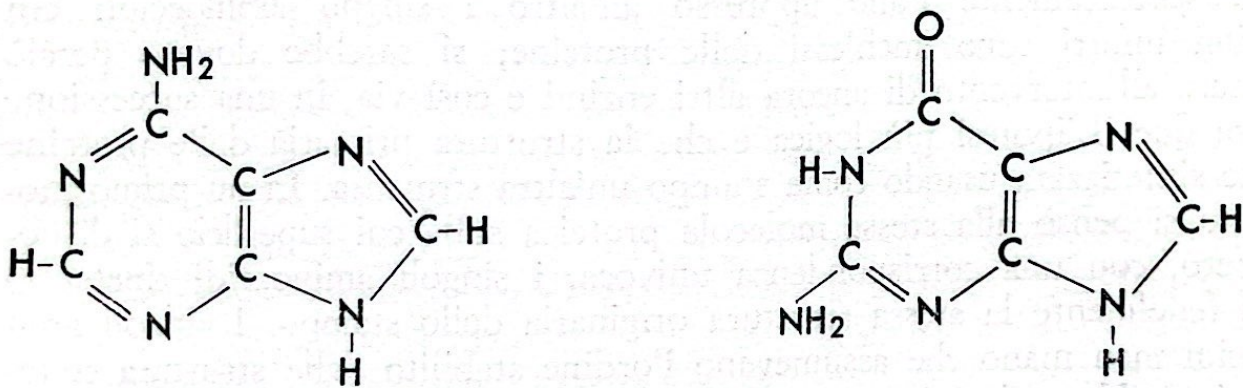



Fig. 28. Purine presenti nel DNA: adenina a guanina.

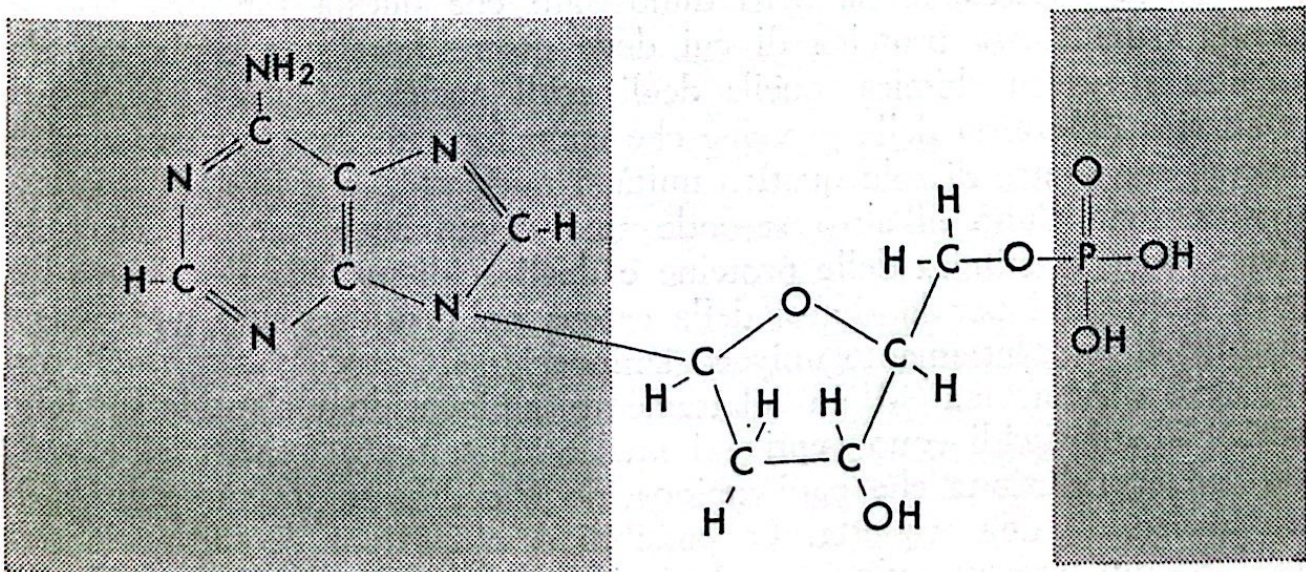



Fig. 29. Adenin nucleotide.

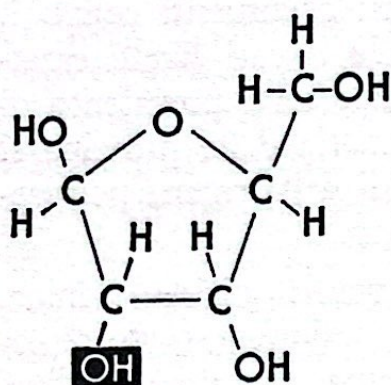



Fig. 30. Ribosio.

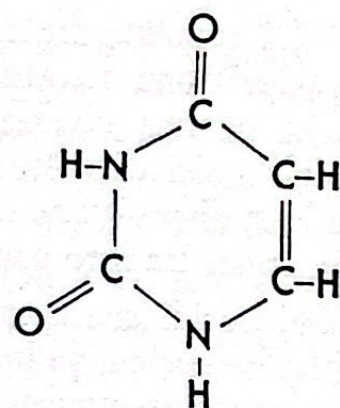



Fig. 31. Uracile.

importanti della biologia era ancora insoluto: come potevano gli aminoacidi di una proteina disporsi secondo un ordine ben preciso e caratteristico. L'ordinamento di centinaia di unità infatti non poteva certo essere casuale data l'estrema improbabilità di un simile evento. Non era neppure possibile ipotizzare l'intervento di catalizzatori, gli enzimi, che ordinassero specificamente l'uno appresso all'altro i singoli aminoacidi. Gli enzimi infatti sono anch'essi delle proteine; si sarebbe dovuto perciò pensare all'intervento di ancora altri enzimi e così via, in una successione senza fine. L'ipotesi più logica è che la struttura primaria delle proteine fosse sintetizzata usando come stampo un'altra struttura. In un primo momento si pensò alla stessa molecola proteica sulla cui superficie si disponessero, con una corrispondenza univoca, i singoli aminoacidi ripetendo così fedelmente la stessa struttura originaria dello stampo. I singoli aminoacidi man mano che assumevano l'ordine stabilito dalla struttura stampo si sarebbero legati insieme con legame peptidico sotto l'azione catalitica di un enzima. L'ipotesi della superficie stampo si è rivelata giusta. La biologia molecolare ha però dimostrato che questa funzione non è assolta dalla stessa proteina di cui deve essere fatta una copia ma da un'altra struttura chimica, quella degli acidi nucleici. Questi costituenti cellulari a differenza delle proteine che sono formate da venti aminoacidi diversi, sono fatte di solo quattro unità, i nucleotidi, che in gran numero si succedono l'uno all'altro secondo una disposizione precisa. Data la diversa natura chimica delle proteine e degli acidi nucleici l'ordinamento degli aminoacidi per la sintesi della catena polipeptidica non può essere dovuto ad un adattamento univoco aminoacido-aminoacido come nell'ipotesi già riferita, ma ad un adattamento aminoacido-nucleotide. Poiché però gli aminoacidi sono venti e i nucleotidi soltanto quattro si è arrivati alla conclusione che ogni aminoacido è codificato da un gruppo di tre nucleotidi, una tripletta. Le possibili combinazioni di tre nucleotidi sono 64, un numero quindi eccedente i venti aminoacidi. Si parla perciò di codice degenerato nel senso che un dato aminoacido può essere codifi-

A - adenina	C - citosina
G - guanina	F - fosfato
T - timina	Z - zucchero

Fig. 32. La doppia elica della molecola di DNA .Le spine dorsali sono composte di gruppi di zucchero (Z) *e fosfato* (F) *alternati. Verso l'interno si spingono le basi, adenina* (A), *guanina* (G), *timina* (T) *e citosina* (C). *Le linee tratteggiate sono legami idrogeno che collegano i due filamenti.*

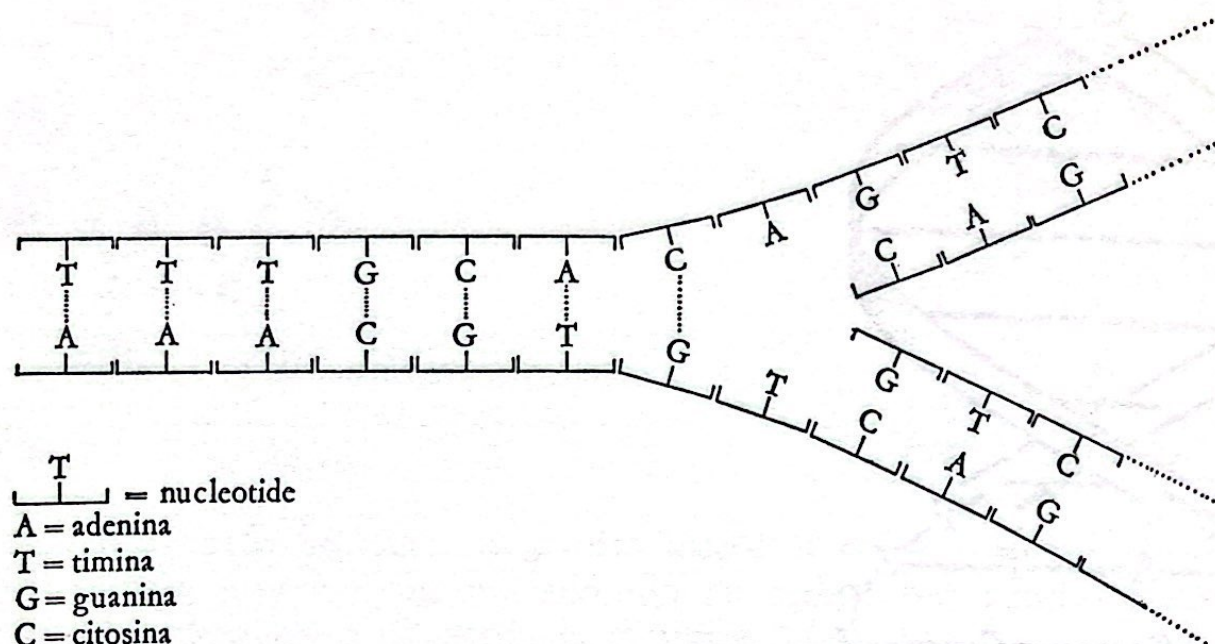



Fig. 33. Duplicazione del DNA (*i due filamenti non sono stati disegnati a doppia elica per semplificare il disegno del modello della duplicazione*).

cato da più di una sola tripletta. Tre triplette delle 64 non hanno senso ma, in codice, hanno il significato di segnali di arresto della sintesi della catena polipeptidica quando essa è finita.

La struttura chimica che contiene scritti in codice i piani di costruzione delle proteine deve essere dotata anche di un'altra proprietà, quella cioè di servire da stampo per se stessa, di duplicarsi cioè ad ogni divisione cellulare, altrimenti nelle cellule discendenti lo stampo andrebbe perduto. Queste due proprietà, stampo per la sintesi delle proteine e capacità di autoduplicazione, denunciano chiaramente la natura di materiale ereditario posseduta da questo acido nucleico. In tutte le cellule e in molti virus esso è l'acido deossiribonucleico, o DNA, una molecola filiforme di enorme lunghezza. In alcuni virus il materiale ereditario è invece l'acido ribonucleico o RNA. Il DNA (o eccezionalmente l'RNA) è dunque il costituente dei geni ereditari la cui successione ordinata dà luogo ai cromosomi. Ogni gene controlla la sintesi di una catena polipeptidica ed è costituito da un tratto della molecola del DNA. Il tratto successivo controlla la struttura primaria di un'altra catena polipeptidica e così via. Poiché ognuna di queste catene ha una diversa struttura primaria ogni tratto di DNA corrisponde ad un gene avrà anch'esso una diversa disposizione dei singoli nucleotidi.

Il meccanismo di duplicazione del DNA è legato alla struttura della molecola che è costituita da due filamenti polinucleotidici. I due filamenti hanno una struttura complementare l'uno all'altro, come la mano rispetto

Tabella 7. Il codice genetico

Prima posizione	*Seconda posizione* U	C	A	G	*Terza posizione*
U	UUU } Phe	UCU } Ser	UAU } Tyr	UGU } Cys	U
	UUC }	UCC }	UAC }	UGC }	C
	UUA } Leu	UCA }	UAA Nonsenso	UGA Nonsenso	A
	UUG }	UCG }	UAG Nonsenso	UGG Tryp	G
C	CUU } Leu	CCU } Pro	CAU } His	CGU } Arg	U
	CUC }	CCC }	CAC }	CGC }	C
	CUA }	CCA }	CAA } GluN	CGA }	A
	CUG }	CCG }	CAG }	CGG }	G
A	AUU } Ileu	ACU } Thr	AAU } AspN	AGU } Ser	U
	AUC }	ACC }	AAC }	AGC }	C
	AUA }	ACA }	AAA } Lys	AGA } Arg	A
	AUG Met	ACG }	AAG }	AGG }	G
G	GUU } Val	GCU } Ala	GAU } Asp	GGU } Gly	U
	GUC }	GCC }	GAC }	GGC }	C
	GUA }	GCA }	GAA } Glu	GGA }	A
	GUG }	GCG }	GAG }	GGG }	G

Phe = fenilalanina
Leu = leucina
Ileu = isoleucina
Met = metionina
Val = valina
Ser = serina
Pro = prolina
Thr = treonina
Ala = alanina
Tyr = tirosina
His = istidina
AspN = asparagina
GluN = glutamina
Lys = lisina
Asp = acido aspartico
Glu = acido glutamico
Cys = cisteina
Tryp = triptofano
Arg = arginina
Gly = glicina

al guanto. Un filamento polinucleotidico è costituito da una sequenza dei quattro nucleotidi. Il filamento complementare è costituito anch'esso dagli stessi quattro nucleotidi, disposti l'uno di seguito all'altro in modo che ad un determinato nucleotide dall'altro filamento corrisponda in questo filamento uno specifico nucleotide e non un altro. Al momento della duplicazione i due filamenti, normalmente avvolti a doppia elica si aprono e su ognuno di essi viene sintetizzato, secondo la regola della complementarietà un filamento complementare in modo che alla fine del processo di duplicazione si hanno due copie identiche della molecola di partenza.

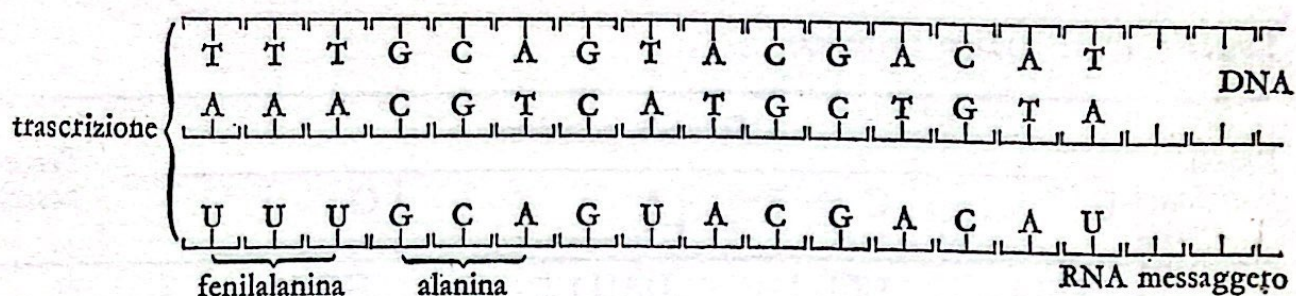



Fig. 34. Trascrizione del DNA con formazione di RNA messaggero. Ad ogni gruppo di tre lettere (tripletta) corrisponde un aminoacido.

Nel caso in cui il materiale ereditario è rappresentato da DNA la successione di nucleotidi di un gene o di un gruppo di geni non viene direttamente tradotta nel prodotto polipeptidico ma il messaggio genetico viene prima trascritto. Su uno dei due filamenti si sintetizza un filamento di RNA complementare ad esso. La regola della complementarietà è la stessa salvo che i nucleotidi dell'RNA hanno invece dello zucchero deossiribosio e un nucleotide di natura chimica diversa.

Dato che il DNA si duplica fedelmente ad ogni divisione cellulare la sequenza dei nucleotidi resta la stessa e di conseguenza lo stampo per le proteine non si modifica. In tal modo ogni proteina avrà sempre la stessa successione di aminoacidi. La struttura primaria di una proteina è caratteristica della specie, ad esempio l'emoglobina dell'uomo è diversa da quella di un'altra specie.

La struttura del DNA è quindi anch'essa specifica, cioè la sequenza delle migliaia e migliaia di nucleotidi è diversa da specie a specie e anche nell'ambito della stessa specie variando a seconda del corredo ereditario dell'individuo.

La mutazione genetica che comporta cambiamenti ereditari del genotipo trova a livello molecolare una spiegazione in un cambiamento della sequenza di basi del DNA e quindi a livello fenotipico in una modificazione della struttura primaria delle proteine.

Queste brevi considerazioni sulla sintesi delle proteine tendono a richiamare l'attenzione sul fatto che la sintesi di una molecola così complicata come quella delle proteine che fino a poco tempo fa sembrava uno dei rompicapi più terribili della biologia è spiegabile in termini di strutture molecolari e di specificità di legami chimici con un meccanismo che l'evoluzione ha perfezionato nel corso di centinaia di milioni di anni.

Le figure che compaiono in questa Nota sono tratte da BSCS, *Dalle molecole all'uomo*, Zanichelli, Bologna, 1967 (figg. 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31); e da Asimov, *Breve storia della biologia*, Zanichelli, Bologna, 1969 (figg. 32, 33, 34, e tabella 7).

Capitolo 17

L'attrazione debole

Siamo veramente certi che le dimensioni della catena peptidica nella molecola di proteina non siano sufficienti da sole a giustificare la fragilità della molecola? In risposta posso ripetere che le dimensioni, da sole, non sono sufficienti, dato che la molecola della cellulosa ha una grandezza paragonabile con queste, ma non è altrettanto fragile. E non possiamo neppure attribuire una fragilità particolare ad una catena polipeptidica, paragonata ad altre lunghe catene, perché esistono molecole di proteine, fatte di catene di aminoacidi tenuti insieme da legami peptidici, che sono meno fragili delle molecole di cellulosa.

Il più bell'esempio di queste è la « fibroina », una proteina che ha una struttura piuttosto semplice per essere tale. Degli aminoacidi che compongono la molecola, i cinque sesti sono glicina, alanina e serina, che sono i più semplici di tutti. Sono pure presenti altri aminoacidi, seppure in quantità minori, e cinque sono del tutto assenti. Eppure la fibroina è una proteina, essendo fatta di aminoacidi tenuti insieme da legami peptidici. Come dice il nome, la fibroina ci è nota sotto forma di fibra: è il componente principale della seta. E un filo di seta è più robusto di un filo di cotone (che è quasi tutto cellulosa). Perciò dobbiamo concludere che non c'è nulla di intrinsecamente instabile in una catena di molti peptidi.

Eppure rimane il fatto che molte molecole di proteine, inclusi tutti gli enzimi, benché fatti delle stesse componenti e tenuti insieme dagli stessi legami della molecola di fibroina, vengono alterati in modo irreversibile anche con un debole riscaldamento. Qui nasce il paradosso: gli stessi componenti, legati nella stessa maniera, possono essere resistenti e forti come la seta oppure fragili e deboli come l'albume dell'uovo.

Di più, il processo che converte l'albume dell'uovo, mucillaginoso da crudo, nel bianco duro delle uova sode, non può riguardare gli aminoacidi

o i legami esistenti fra di essi, o almeno non i legami di cui ho parlato fino ad ora. Infatti il calore che è sufficiente a solidificare il bianco dell'uovo o a disattivare un enzima, è del tutto insufficiente a spezzare una catena di peptidi. Perciò una « proteina denaturata », ovvero una proteina che non è più in grado di compiere la sua funzione biologica, deve contenere la stessa catena peptidica, fatta degli stessi aminoacidi posti nello stesso ordine che la « proteina d'origine » da cui è stata derivata per debole riscaldamento.

Eppure non dobbiamo pensare che abbia avuto luogo qualche cosa di metafisico, al di fuori delle leggi razionali della natura. Se il bianco dell'uovo, denaturato, ha proprietà diverse da quelle dell'albume d'origine, allora deve esserci una differenza nella sua struttura. Se la molecola di una proteina viene alterata e se nessuno dei legami ordinari fra gli atomi viene spezzato nel processo, vuol dire che ci deve essere qualche altro legame più debole che è essenziale per la struttura specifica della molecola e che può essere spezzato dalle piccole variazioni ambientali che portano all'alterazione.

Che le cose stiano così è anche indicato dal fatto che a volte è possibile scoprire nelle proteine denaturate delle combinazioni atomiche che non si trovano nelle proteine di origine. La combinazione che si trova più spesso è il « gruppo sulfidrico o tio-gruppo » fatto di un atomo di zolfo e uno di idrogeno (— S — H) (*figura 35*). Questa combinazione si trova nella sisteina, aminoacido presente in quasi tutte le proteine.

Ci sono agenti chimici che si combinano col gruppo sulfidrico per dare un precipitato o un composto solubile di colore caratteristico. (I composti chimici che possono essere usati per scoprire certi atomi o certi gruppi atomici sono chiamati « reagenti chimici »). Se la cisteina fa parte di una catena peptidica, la sua catena laterale recante il tio gruppo è ancora libera, perciò gli stessi reagenti chimici che reagiscono con la cisteina pura, dovrebbero reagire anche con una catena peptidica che la contenga. E invece molte molecole di proteine contenenti cisteina (il che può essere provato spezzando la molecola in presenza di acidi) non si combinano col reagente chimico. Una volta denaturata, invece, la proteina *reagisce* con l'agente chimico in questione.

La spiegazione più semplice di questo fatto è che nella proteina d'origine, la catena peptidica è così ripiegata su se stessa che le catene laterali di alcuni aminoacidi sono dirette verso cavità interne della molecola. Se i gruppi sulfidrilici della cisteina si trovano molto in profondità, il reagente chimico non può prendere contatto con questi e la reazione non ha luogo. Dopo la denaturazione la catena di peptidi si apre, i tio gruppi rimangono esposti, e reagiscono prontamente.

Il processo di denaturazione rompe la forma ordinaria secondo cui le

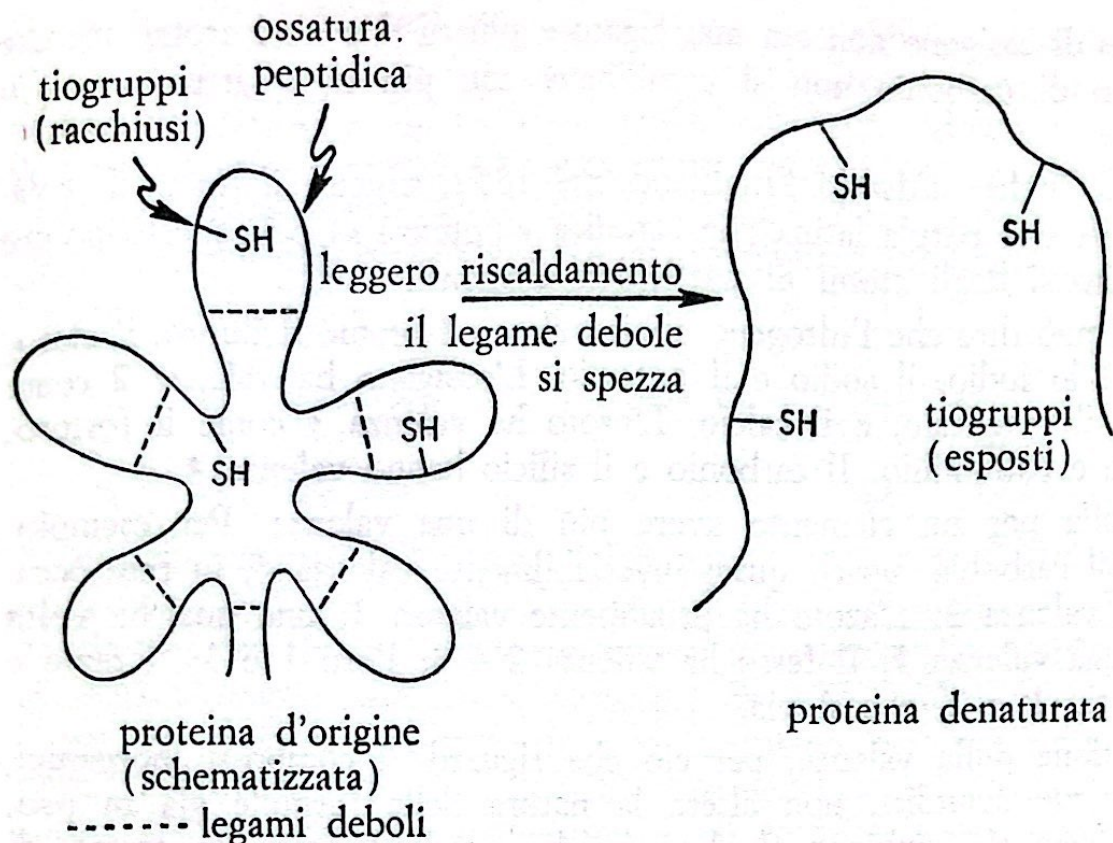



Fig. 35. Denutrizione di una catena peptidica.

catene peptidiche sono ripiegate. Una volta distese, le catene si dispongono a caso, e questo aumento di disordine porta ad un notevole aumento di entropia. Per rovesciare il processo, e formare una proteina d'origine, tutta raggomitolata in modo intricatissimo, da una denaturata con le catene disposte a caso, occorre viceversa una grossa diminuzione di entropia e, di solito, questa « rigenerazione » (tranne in casi in cui il processo di denaturazione non è andato troppo avanti) non è possibile. Un tale processo equivarrebbe a far tornare fresco un uovo sodo.

Ora il gomitolo delle proteine d'origine deve essere ottenuto tramite un qualche legame chimico che, d'altra parte, deve essere sufficientemente debole da essere spezzato dai miti trattamenti che alterano le proteine. Per trovare la natura vera di questi legami deboli sui quali dobbiamo basarci per spiegare la fragilità delle proteine e l'instabilità delle proprietà degli enzimi, dovrò fare una piccola digressione e trattare dei legami chimici in generale, riprendendo alcune delle questioni già trattate nel capitolo 10, ma scendendo a maggiori dettagli.

Fin dalla nascita della teoria atomica, era chiaro che i vari atomi di una molecola dovevano essere tenuti insieme da una forza di legame. Di più, il modo in cui questa forza si manifestava sembrava essere caratteristico dei singoli elementi. Per esempio, si era trovato che un solo atomo di idrogeno non era mai legato a più di un altro atomo; che

un atomo di ossigeno non era mai legato a più di due altri atomi, mentre un atomo di carbonio non si combinava con più di quattro atomi, e così via.

Il chimico inglese Edward Frankland, nel 1852, suggerì il nome di « valenza » (da una parola latina che significa « potenza ») per questo potere di combinarsi degli atomi di particolari elementi.

Perciò si può dire che l'idrogeno abbia valenza 1, come il fluoro, il cloro, il bromo, lo iodio, il sodio e il potassio. L'ossigeno ha valenza 2 come lo zolfo, il magnesio, e il calcio. L'azoto ha valenza 3 come il fosforo, l'arsenico e l'alluminio. Il carbonio e il silicio hanno valenza 4.

È possibile per un elemento avere più di una valenza. Per esempio, sebbene il carbonio mostri quasi invariabilmente valenza 4, in rare occasioni ha valenza 2. L'azoto ha usualmente valenza 3, una qualche volta mostra una valenza 5. Il ferro ha valenza 2 e 3; l'oro 1 e 3; il rame e il mercurio 1 e 2, e così via.

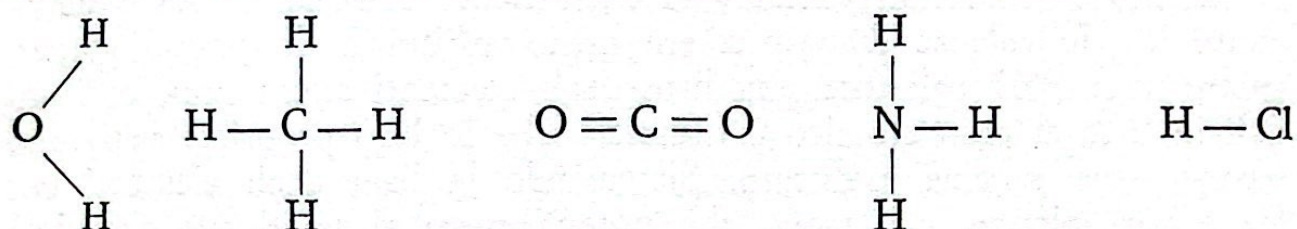
La questione della valenza, per ciò che riguarda i composti inorganici, relativamente semplici, non altera la natura delle formule già in uso. Così il ferro si combina col cloro in due modi diversi: un atomo di ferro si combina con due di cloro per dare il « cloruro ferroso » ($FeCl_2$) o con tre per dare il « cloruro ferrico » ($FeCl_3$). Le formule usate mostrano chiaramente che il ferro ha valenza 2 nel primo caso e 3 nel secondo.

Quando però si cominciò a conoscere più a fondo i composti più complicati della chimica organica si rese necessario introdurre un nuovo metodo per scrivere le formule. L'inadeguatezza delle formule ordinarie nella chimica organica cominciò ad essere chiara all'inizio del diciannovesimo secolo, quando si scoprì che le molecole di composti organici diversi non avevano necessariamente ciascuna il proprio contenuto atomico caratteristico. Il primo ad accorgersi di questo fatto fu il chimico tedesco Justus von Liebig che, nel 1823, isolò un composto che denominò fulminato d'argento. Egli trovò che la molecola era formata di quattro atomi: argento, carbonio, azoto e ossigeno. Ora il problema era che un composto già noto, l'isocianato d'argento, aveva una molecola composta degli stessi quattro atomi eppure le proprietà dei due composti erano del tutto differenti.

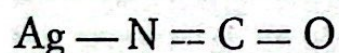
Berzelius, quando gli giunse voce di ciò, si rifiutò in modo categorico di crederci, finché egli stesso non riuscì ad individuare altri due composti, di identica composizione molecolare, ma con proprietà del tutto diverse. Berzelius diede a tali coppie il nome di « isomeri » (dal greco che significa « parti uguali) e per un'intera generazione il problema dell'isomeria rimase un mistero.

Fu la trattazione sistematica delle valenze da parte di Frankland quella

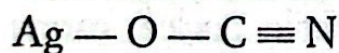
che aprì la via alla soluzione; nel 1859 infatti il chimico tedesco Friedrich August Kekule provò a rappresentare ciascun atomo come se avesse dei ganci, o « legami » in numero uguale alla sua valenza e a scrivere quei legami nelle formule. Le formule dell'acqua (H_2O), del metano (CH_4), dell'anidride carbonica (CO_2), dell'ammoniaca (NH_3) e dello stesso acido cloridrico, secondo questo sistema, si dovrebbero scrivere:

```
 H          H                       H
/           |                       |
O       H — C — H     O = C = O     N — H        H — Cl
\           |                       |
 H          H                       H
```

In questi composti, all'atomo di idrogeno (H) e a quello di cloro (Cl) è sempre attribuito un solo legame, all'atomo di ossigeno (O) due, a quello di azoto (N) tre e infine all'atomo di carbonio (C) quattro. Quando si applica questo sistema ai composti organici, molto più complicati, come, per esempio, al saccarosio o al triptofano, esso continua a funzionare. Le formule scritte in questo modo sono dette « formule di struttura » mentre l'elencare semplicemente gli atomi e il loro numero, come in CH_4, è detto « formula bruda ».

Ora, i componenti atomici di una molecola possono essere sempre scritti in una formula di struttura senza violarne le regole di valenza. Ci si accorse quasi subito che un certo gruppo di atomi poteva essere messo insieme in più di una maniera senza violare le regole della valenza. Per esempio, per prendere la prima coppia di isomeri scoperti, la formula del fulminato d'argento si può scrivere:

$Ag - N = C = O$

(Ag è il simbolo dell'argento).

La formula dell'isocianato, d'altra parte, è:

$Ag - O - C \equiv N$

In entrambi i casi l'atomo d'argento ha valenza 1, quello di ossigeno 2, quello di azoto 3 e quello di carbonio 4.

Quando si ha a che fare con composti organici più complicati, il numero di sistemazioni che si possono fare senza violare la valenza, sale rapidamente e diventa enorme. Si è calcolato, per esempio, che una molecola composta di quaranta atomi di carbonio e ottantadue di idrogeno, possa essere fatta in più di sessanta trilioni di modi.

Da un secolo ormai i chimici sono capaci di usare il sistema di Kekule come guida per scoprire la possibile struttura di nuovi composti e il numero di isomeri possibili in un dato caso. Il sistema è stato migliorato molto, e reso anche più complicato e versatile, ma la sua linea fondamentale rimane quella che è, e tale resterà, probabilmente, per il futuro.

Per i chimici della metà del diciannovesimo secolo, il problema principale riguardo la valenza era che, per quanto utile fosse, sembrava arbitraria. Perché mai l'ossigeno doveva avere valenza 2 il carbonio 4 e l'idrogeno soltanto 1? Perché l'idrogeno, il sodio e il cloro dovevano essere identici in valenza, mentre erano così diversi per gli altri aspetti?

Il chimico russo Dmitri Ivanovich Mendeleev, tuttavia, riuscì a dimostrare che la valenza doveva essere meno arbitraria di quanto potesse parere. Nel 1869 egli fece una lista degli elementi allora noti, ordinandoli in base al peso atomico e dimostrò che le loro proprietà variavano secondo uno schema prefissato. Sistemando la lista degli elementi per file e per colonne, egli trovò che poteva avere elementi con proprietà molto simili nella stessa colonna. (Questa lista è nota come « tavola periodica degli elementi »). Di più, tutti gli elementi di una data colonna mostravano la stessa valenza (*figura 36*).

Per esempio, fluoro, cloro, bromo, e iodio cadono tutti nella stessa colonna e hanno tutti valenza 1; magnesio, calcio, stronzio e bario cadono tutti nella stessa colonna e tutti hanno valenza 2; azoto, fosforo, arsenico e antimonio cadono tutti nella stessa colonna e mostrano tutti valenza 3 e 5; e così via.

Inoltre, muovendosi lungo una riga orizzontale della tavola, la valenza cambia in maniera ordinata. Per esempio, all'inizio della tavola, lungo la prima riga e in ordine di peso atomico crescente si trovano i seguenti elementi: litio, berillio, boro, carbonio, azoto, ossigeno e fluoro. Le valenze sono, rispettivamente, 1, 2, 3, 4, 3 (o 5), 2 e 1.

La tavola periodica fu uno dei grandi trionfi delle teorie chimiche e la valenza fu accettata come un fenomeno di ordine, sebbene la natura del legame restasse un mistero.

Poi, al volgere del secolo, si trovò che l'atomo aveva anch'esso una struttura interna. Si trovò che esso consisteva di un minuscolo nucleo, carico positivamente al centro, circondato da una nube di elettroni carichi negativamente che delimitano il resto del volume atomico. Ogni elemento è fatto di atomi i cui nuclei hanno una carica caratteristica. L'atomo di idrogeno ha un nucleo con la carica più piccola possibile che viene arbitrariamente presa uguale a 1. L'atomo di carbonio ha un nucleo la cui carica positiva è sei volte più grande di quella del nucleo dell'atomo di idrogeno, e perciò viene presa uguale a sei. Con lo stesso criterio, il nucleo d'azoto ha carica 7 e il nucleo d'ossigeno carica 8. Fino ad ora si conosce un elemento per ogni carica compresa fra 1 e 103.

L'atomo libero, in linea di principio, contiene un numero di elettroni

---

Fig. 36. Tavola periodica degli elementi.

periodi	gruppi	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII				periodi
1		1 H							2 He				1
2	2 He	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne				2
3	10 Ne	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 A				3
4	18 A	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn		26 Fe	27 Co	28 Ni	4
		29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
5	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Cb	42 Mo	43 Tc		44 Ru	45 Rh	46 Pd	5
		47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
6	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57 La •	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re		76 Os	77 Ir	78 Pt	6
		79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
7	86 Rn	87 Fa	88 Ra	89 Ac ••									

6	• 58 71 lantanidi	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
7	•• 90 96 attinidi	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Mv	102 No	103 Lr	7

(ciascuno di carica unitaria e negativa) tale da bilanciare esattamente la carica positiva del nucleo, così che l'atomo di idrogeno ha 1 elettrone, quello di carbonio 6 elettroni, quello di azoto 7 e infine l'atomo di ossigeno 8.

Gli elettroni sono distribuiti in « strati » ciascuno dei quali può contenere un certo numero massimo di elettroni. Lo strato più interno può tenere solo due elettroni; quello successivo, più esterno, 8; quello esterno a questo, 18 e così via. Un atomo di carbonio, che ha 6 elettroni, deve disporli su due strati e dato che il più interno può averne fino a due, ne restano quattro per il secondo strato. L'atomo di cloro, con 17 elettroni deve distribuirli su tre strati: due sul più interno, otto sul secondo e i rimanenti sette sul terzo.

Quando due atomi vengono in collisione, è solo lo strato più esterno di elettroni che, per così dire, urta, sicché la natura delle reazioni fra questi atomi dipende solo dal numero e dalla disposizione degli elettroni nello strato più esterno.

Questo spiega subito le somiglianze rivelate dalla tavola periodica. Per dare un esempio, i nove elettroni dell'atomo di fluoro sono disposti su due strati, con sette elettroni nel secondo; i diciassette elettroni dell'atomo di cloro sono distribuiti su tre strati, con sette elettroni nel terzo; i trentacinque elettroni dell'atomo di bromo sono sistemati su quattro strati, con sette elettroni sul quarto, e i cinquantatré elettroni dello iodio occupano cinque strati con sette elettroni nel quinto. In ogni caso lo strato più esterno contiene sette elettroni, e tutti e quattro gli elementi hanno, di conseguenza, comportamento molto simile.

A mano a mano che il tempo passava e i chimici prendevano sempre più confidenza con questo fatto, divenne sempre più comune indicare l'elemento col simbolo solito con in più il numero degli elettroni dello strato più esterno. Per esempio, l'idrogeno, che ha solo un elettrone, si indicherà con H·, il carbonio, che ne ha sei, ma solo quattro nello strato più esterno sarà $\cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{C}}}\cdot$. La tabella 8 dà una lista degli elementi che sono costituenti importanti del tessuto vivente e i loro « simboli elettronici ».

Nel caso degli elementi più leggeri, come quelli della tabella 8, la disposizione più stabile degli elettroni è quella con otto elettroni nello strato più esterno. (Un'eccezione importante è costituita dall'idrogeno che possiede un solo strato, il quale può contenere al massimo due elettroni. In questo caso due elettroni è la configurazione più stabile).

Consideriamo ora il caso del sodio. Gli undici elettroni del suo atomo sono disposti come segue: due nello strato più interno, otto nel successivo e uno nel terzo. Se un atomo così fatto potesse perdere quel-

Tabella 8. *Simboli elettronici*

Elemento	*Simbolo*	*Elemento*	*Simbolo*
Idrogeno	$H\cdot$	Fosforo	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{P}}:$
Carbonio	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\cdot$	Zolfo	$\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{S}}:$
Azoto	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{N}}:$	Cloro	$\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$
Ossigeno	$\cdot\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{O}}:$	Potassio	$K\cdot$
Sodio	$Na\cdot$	Calcio	$Ca:$
Magnesio	$Mg:$		

l'unico elettrone del suo terzo strato, avrebbe lo strato più esterno completo di otto elettroni, cioè sarebbe in una situazione stabile. C'è dunque da parte del sodio una forte tendenza a perdere un elettrone. Per un atomo di cloro, invece, i suoi diciassette elettroni sono disposti in numero di due, otto e sette nei primi tre strati. Se questo atomo può trovare un altro elettrone in qualche parte, raggiunge la configurazione stabile di otto elettroni.

Le necessità di un atomo di sodio e di uno di cloro sono perciò complementari. Se sodio e cloro vengono a contatto, un atomo del primo trasferirà prontamente un elettrone a un atomo dell'altro col risultato che entrambi, alla fine, saranno più stabili di prima.

Perdendo un elettrone, però, l'atomo di sodio non riesce più a bilanciare la carica positiva del nucleo interno. Il nucleo del sodio ha carica positiva 11, ma ora, con un elettrone in meno, i dieci rimanenti possono contribuire solo con una carica negativa 10. La carica complessiva dell'atomo di sodio, dopo la perdita dell'elettrone, è perciò $+1$. Esso è diventato lo ione sodio, carico positivamente, Na^+.

D'altra parte l'atomo di cloro, con un elettrone in più, ha ora 18 elettroni, con una carica negativa 18 che sopravvanza quella positiva del nucleo, che è 17. La carica totale dell'atomo di cloro, con l'aggiunta dell'elettrone acquisito è allora -1. Esso è diventato lo ione cloruro negativo, Cl^-. Così la formazione di ioni, scoperta nel diciannovesimo secolo da considerazioni sulle celle elettriche (*capitolo 10*), fu completamente spiegata solo nel ventesimo secolo, grazie alla conoscenza della struttura atomica.

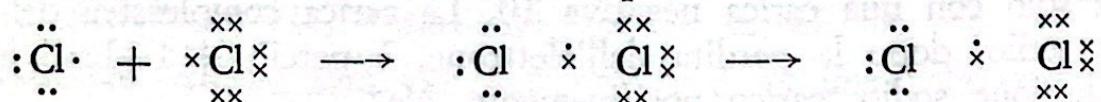
Una volta formati, lo ione sodio positivo e quello negativo del cloro sono tenuti insieme dalla « attrazione elettrostatica » fra le cariche op-

poste e il composto che ne risulta è il cloruro di sodio, NaCl. Un legame che risulta dall'attrazione elettrostatica, come fra gli ioni sodio e cloro del cloruro di sodio, si chiama « legame elettrovalente » (o « ionico »).

Ora è chiaro che il sodio ha valenza 1 perché ha un solo elettrone che può cedere per ottenere una configurazione elettronica stabile. Allo stesso modo il cloro ha valenza 1 perché ha bisogno di un solo elettrone per ottenere una configurazione stabile. Gli atomi di calcio e di magnesio hanno due elettroni da cedere nei loro strati esterni e, naturalmente, hanno ciascuno valenza 2. L'ossigeno, con sei elettroni nel suo strato più esterno ha la capacità di accettare due elettroni per ottenere la stabilità, e perciò ha valenza 2. Se un atomo di calcio cede i suoi due elettroni a uno di ossigeno, entrambi gli atomi saranno diventati ioni stabili: lo ione calcio Ca^{++} e lo ione ossigeno $O^{=}$, e il forte legame ionico fra di essi forma il composto stabile ossido di calcio, CaO.

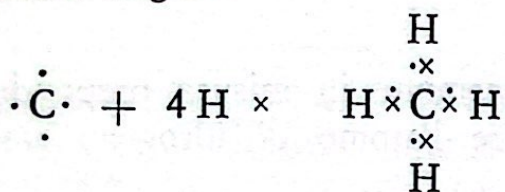
Un legame interatomico, però, non sempre implica il trasferimento di uno o più elettroni da un atomo all'altro. Come possono, per esempio, due atomi di cloro, nella molecola del cloro, stare insieme? Ogni atomo ha bisogno di un elettrone in più, ed entrambi hanno ugual tendenza a guadagnarne uno piuttosto che a perderlo. Nel formare una molecola biatomica non ci si può aspettare che uno dei due atomi ceda un elettrone all'altro. Invece, molto fraternamente, i due atomi mettono in comune certi elettroni.

Per mostrare come ciò possa avere luogo, possiamo rappresentare due atomi di cloro con i loro elettroni dello strato più esterno: dei punti per l'uno e delle crocette per l'altro. (Questo naturalmente è solo un mezzo didattico e non deve essere preso come indicazione di una reale differenza fra gli elettroni di due atomi, perché tutti gli elettroni di tutti gli atomi sono identici). La combinazione di due atomi di cloro che formano una molecola di cloro può essere scritta come segue:

```
 ..       ××            ..     ××            ..     ××
:Cl·  +  ×Cl×   ⟶     :Cl  ·  Cl×   ⟶     :Cl  ·  Cl×
          ×                 ×   ×                ×   ×
 ..       ××            ..     ××            ..     ××
```

I due atomi di cloro possiedono in totale quattordici elettroni esterni; non è stato creato nessun elettrone nuovo. Comunque, i due elettroni rappresentati fra i due atomi (ciascuno proveniente da un atomo, come mostrano il punto e la crocetta) sono entrambi nello strato esterno di entrambi gli atomi. Ora entrambi gli atomi hanno nell'orbita esterna otto elettroni, e la molecola biatomica risulta molto più stabile che la configurazione di due atomi separati. Dato che i due elettroni messi in comune possono far parte dello strato esterno di entrambi gli atomi solo se questi rimangono molto vicini, occorre energia per allontanarli e passare da uno stato stabile a un altro meno stabile.

In altre parole, la formazione del cloro molecolare da cloro atomico, è accompagnata da una diminuzione di energia libera, ed è perciò un processo spontaneo. La dissociazione della molecola implica un aumento di energia libera e perciò non avviene spontaneamente. La presenza di questo fondo comune di elettroni ha dunque la funzione di un legame che tiene i due atomi insieme. Un legame di questo tipo si dice « covalente ». La maggior parte dei legami nei composti organici sono di tipo covalente.

Il metano (CH_4) può essere considerato, da un punto di vista elettronico, come la combinazione di un atomo di carbonio, con i suoi quattro elettroni esterni, con quattro atomi di idrogeno, ciascuno col suo elettrone singolo.

$$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{C}}\cdot \; + \; 4\,H\times \qquad \begin{array}{c} H \\ \cdot\times \\ H \times C \times H \\ \cdot\times \\ H \end{array}$$

L'atomo di carbonio mette ciascuno dei suoi elettroni in comune con un differente atomo di idrogeno, e ciascun atomo di idrogeno contribuisce col suo elettrone. Il risultato è che ora ciascun atomo di idrogeno contiene due elettroni nel suo unico strato, mentre l'atomo di carbonio ne ha otto nello strato esterno, e perciò sono tutti in una situazione stabile.

Distribuendo opportunamente gli elettroni esterni (detti anche « elettroni di valenza ») si possono reinterpretare in termini elettronici tutti i fatti precedentemente interpretati dalla teoria dei legami di Kekule. In più, si possono spiegare alcuni fatti che l'originale sistema di Kekule di scrivere le formule lasciava senza spiegazione.

Ora i due atomi della molecola di cloro, essendo identici, hanno gli elettroni legati al nucleo con la stessa forza, e dunque, quei due messi in comune sono, per così dire, condivisi in parti uguali. Gli elettroni di valenza degli atomi di carbonio e di idrogeno sono legati approssimativamente con eguale forza sicché le coppie di elettroni nella molecola di metano contengono un contributo quasi uguale da parte degli atomi diversi.

Ma che dire del legame covalente fra ossigeno e idrogeno? Un atomo di ossigeno può mettere in comune con l'idrogeno due dei suoi elettroni di valenza, ma, essendo questi legati al nucleo più fortemente che non quelli dell'idrogeno, l'ossigeno avrà meno tendenza a metterli in comune. Gli elettroni occuperanno lo strato esterno dell'idrogeno in un grado corrispondentemente minore.

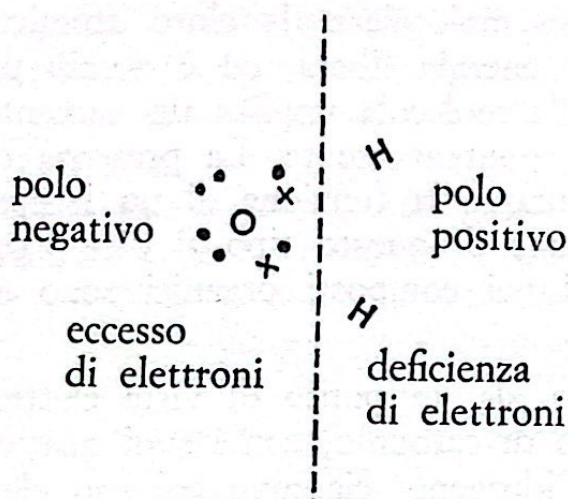



Fig. 37. Una molecola polare: l'acqua.

Poiché l'ossigeno impiega gli elettroni in comune in misura preponderante, diventa leggermente negativo, mentre l'atomo di idrogeno sarà corrispondentemente un po' positivo.

Una molecola come quella dell'acqua avrà quindi una piccola concentrazione di carica positiva dalla parte dell'idrogeno e una debole concentrazione di carica negativa dalla parte dell'ossigeno, come mostrato in figura 37. Questi sono come i due poli opposti di un magnete e possono essere chiamati poli elettrici. Per questa ragione l'acqua ha una « molecola polare ». Molecole come quelle del cloro e del metano, nelle quali non c'è una concentrazione permanente di cariche in zone specifiche, sono molecole « non-polari ».

Molecole polari si attirano o si respingono, esattamente come fanno gli ioni carichi, a seconda che vengono avvicinate le polarità uguali o quelle opposte. In altre parole le molecole d'acqua, nell'acqua allo stato liquido (e ancora di più nel ghiaccio) avranno tendenza a disporsi in modo che l'ossigeno, negativo, di una molecola venga a trovarsi accanto all'idrogeno, positivo, di quella vicina.

Le cariche presenti nelle molecole polari sono molto più piccole di quelle che si hanno quando c'è trasferimento completo di elettroni da un atomo all'altro. L'attrazione fra le molecole polari non è così forte dunque come il legame elettrovalente. La forza di queste attrazioni intermolecolari è, infatti, solo circa un ventesimo del legame covalente.

Tuttavia, queste attrazioni fra le molecole polari sono sufficientemente forti per far sì che l'acqua, per esempio, abbia una certa tendenza a conservarsi nel suo stato. Cioè occorre molta più energia per separare le molecole d'acqua (sciogliendo il ghiaccio o facendo evaporare il liquido) che nel caso del metano. Perciò, sebbene il metano e l'acqua abbiano molecole approssimativamente della stessa complessità i punti di fusione

legame idrogeno

acqua alcooli acidi carbossilici

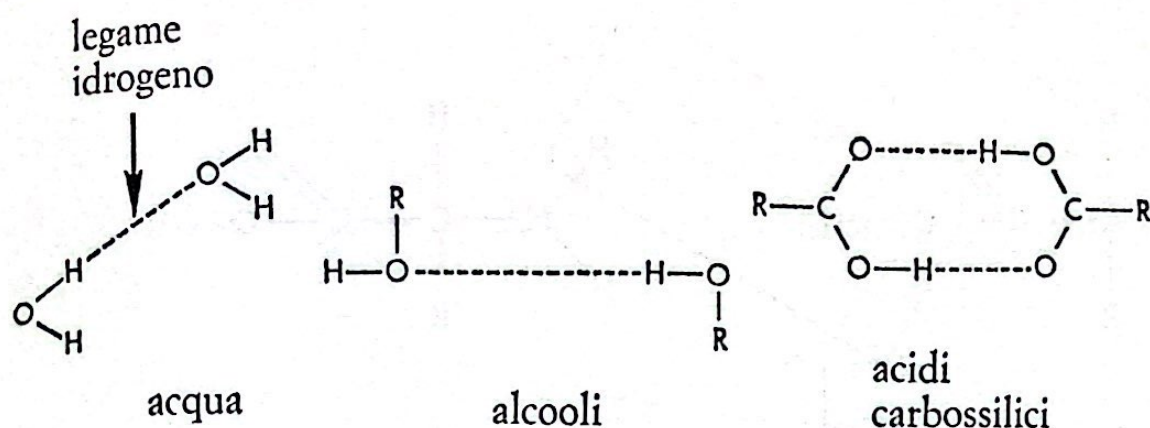
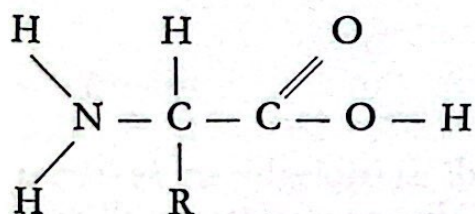



Fig. 38. Il legame idrogeno.

dell'acqua e del metano sono rispettivamente 0°C e — 184°C mentre quelli di ebollizione sono 100°C e — 161°C.

Le forze intermolecolari sono più forti quando un atomo di idrogeno, carico positivamente, fa parte della molecola, perché l'atomo di idrogeno è così piccolo (è il più piccolo di tutti gli atomi) che atomi molto carichi negativamente (come quelli di ossigeno, azoto e fluoro) possono legarlo a sé molto strettamente. E dato che l'attrazione elettrostatica varia inversamente col quadrato della distanza fra i centri degli atomi, una vicinanza molto stretta dei due significa un'attrazione molto forte. La forza intermolecolare è abbastanza intensa da essere notata, perciò, solo in quei casi in cui atomi di idrogeno vengano a trovarsi fra due atomi carichi negativamente. A causa di questo ruolo importante dell'atomo di idrogeno, tale forza attrattiva è detta « legame idrogeno » (*figura 38*).

Tutto ciò si può applicare bene al problema della struttura delle proteine. Cominciamo col considerare in dettaglio la molecola di un aminoacido, così come ci viene presentato nel sistema di Kekule:

```
H     H     O
 \    |    //
  N — C — C — O — H
 /    |
H     R
```

La combinazione NH_2 a sinistra è il gruppo aminico mentre il COOH a destra è il gruppo acido o carbossilico. L'« R » attaccato all'atomo di carbonio centrale rappresenta la catena laterale, che differisce da un aminoacido all'altro.

Quando due aminoacidi si combinano, vengono rimossi un gruppo OH dal gruppo carbossile dell'uno e un H dal gruppo aminico dell'altro,

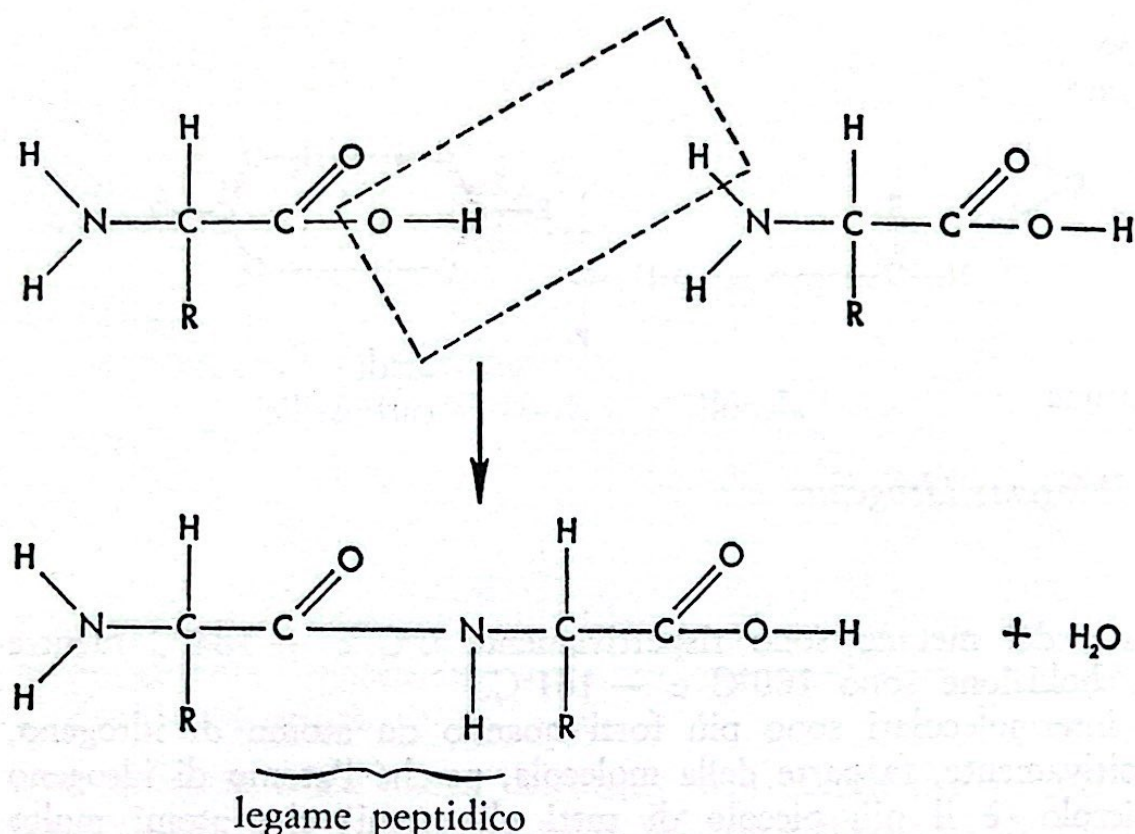
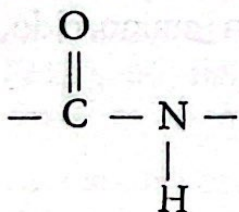
```
H        H                                H
 \       |      O          H              |      O
  N ---- C ---- C // ---- O ---- H    H    N ---- C ---- C // ---- O ---- H
 /       |                           /           |
H        R                          H            R

                          ↓

H        H                    H
 \       |      O             |      O
  N ---- C ---- C // -------- N ---- C ---- C // ---- O ---- H     + H₂O
 /       |                    |      |
H        R                    H      R
```

legame peptidico

Fig. 39. Combinazione dell'aminoacido.

che formano una molecola d'acqua. I due residui si attaccano nelle due estremità da cui sono venuti via l'H e l'OH, come è mostrato nell'equazione figurata di figura 39.

Il legame peptidico che unisce gli aminoacidi componenti, ha, come si vede, la struttura:

```
    O
    ‖
— C — N —
        |
        H
```

Se si immagina che la catena degli aminoacidi si ripieghi su se stessa, può sorgere facilmente una situazione in cui l'idrogeno attaccato all'azoto di un legame peptidico si trovi nelle vicinanze dell'ossigeno attaccato a un altro legame peptidico. L'idrogeno si troverebbe dunque fra un atomo di azoto e uno di ossigeno, e cioè nelle condizioni in cui può sorgere un legame idrogeno. La situazione è schematizzata in figura 40 e si vede subito che rispecchia quella illustrata precedentemente in figura 35. Il legame idrogeno è proprio il « legame debole » a cui mi riferivo in quel punto.

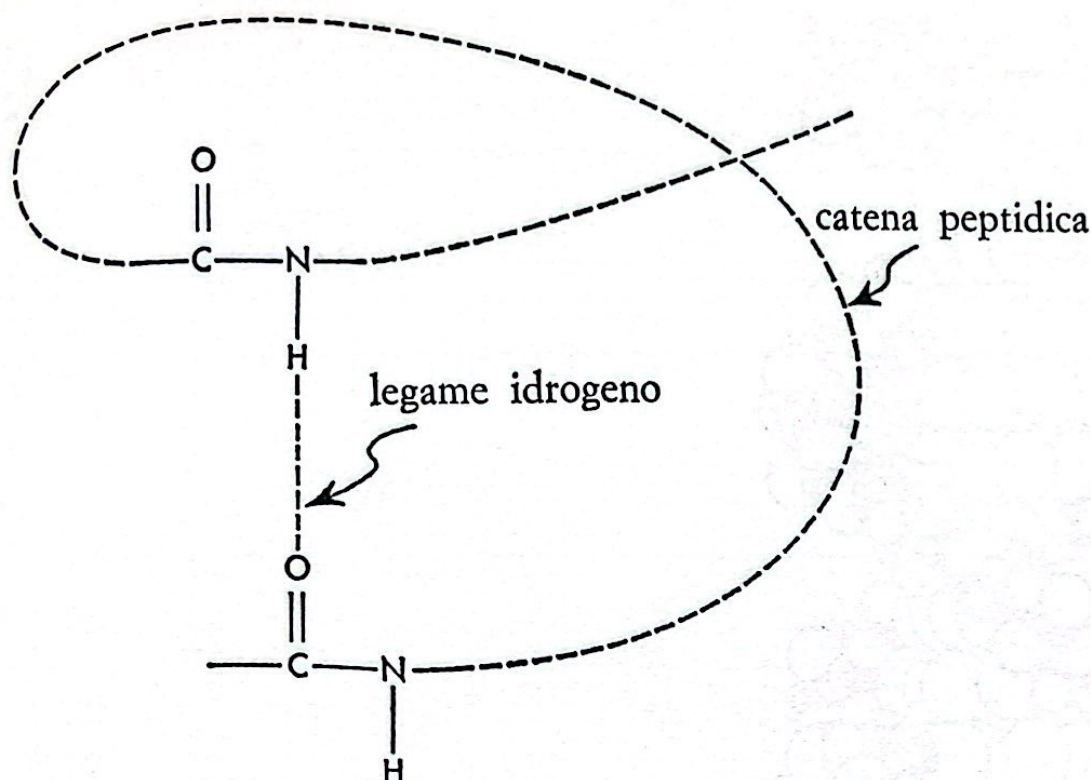



Fig. 40. I legami idrogeno e le catene peptidiche.

I biochimici americani Linus Pauling e A. E. Mirsky suggerirono nel 1936 che la presenza di legami idrogeno nelle molecole di proteine potevano spiegarne la fragilità. L'attività specifica di tali molecole dipenderebbe, da questo punto di vista, non solo dalla presenza di una catena di aminoacidi, in cui questi sono ordinati in un modo piuttosto che in un altro, ma anche dal fatto che tale catena sia ripiegata su se stessa in una particolare maniera, queste ripiegature essendo tenute ferme dai legami idrogeno.

Un debole riscaldamento non avrebbe effetto sui forti legami covalenti che formano i legami peptidici, ma spezzerebbe i legami idrogeno, che sono di circa un ventesimo meno forti. Le ripiegature della molecola di proteina si scioglierebbero in una catena di aminoacidi scompigliata e piegata a caso e il risultato sarebbe la proteina denaturata in cui l'attività specifica è andata perduta.

Ma per determinare esattamente come la catena degli aminoacidi poteva essere ripiegata, fu necessario conoscere prima, con la massima esattezza, la geometria della molecola. Quanto distano l'uno dall'altro gli atomi vicini di una molecola, e quali posizioni relative occupano? In altre parole, qual è la lunghezza dei legami fra gli atomi, e quali angoli ogni legame forma con gli altri? (Sebbene le formule di struttura, scritte sulla

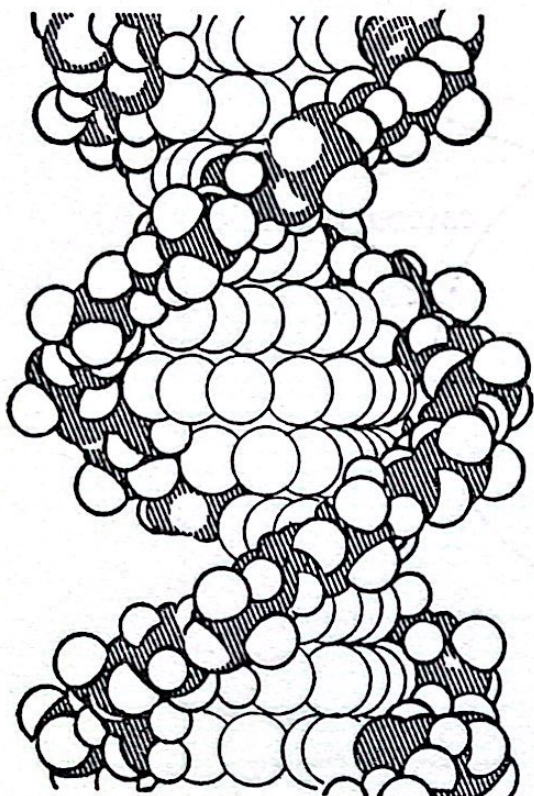



Fig. 41. L'elica della proteina.

carta, siano a due dimensioni, è bene ricordare che in realtà gli atomi, nelle molecole, sono distribuiti nello spazio a tre dimensioni).

La risposta a tutte queste domande venne dall'uso dei raggi X. Un fascio di raggi X diretto su un cristallo di una sostanza viene parzialmente riflesso dagli strati ordinati di atomi che formano il cristallo. Da un'analisi del modo in cui i raggi X vengono riflessi, è possibile dedurre le distanze degli strati di atomi simili, all'interno del cristallo. Da queste, poi, si può ottenere lo schema della struttura del cristallo. Questo metodo dipende dalla esistenza di una distribuzione atomica ordinata entro l'oggetto che viene studiato coi raggi X. Agli inizi del decennio 1920-30 si studiarono fibre di seta coi raggi X. Queste non sono cristalli, naturalmente, ma c'è nella distribuzione degli aminoacidi una regolarità sufficiente a produrre una riflessione significativa dei raggi X. Dalle figure di riflessione, per esempio, fu possibile mostrare che un singolo aminoacido componente la catena peptidica è lungo 0,35 millimicron. Così si è potuto calcolare le lunghezze dei singoli legami e gli angoli che essi formano. La stessa tecnica fu applicata ad altre proteine, come la cheratina dei capelli, nel 1930.

All'inizio degli anni cinquanta Pauling e i suoi collaboratori, usando tali dati, mostrarono che era possibile per le catene peptidiche avvolgersi ad elica senza forzare l'orientamento naturale dei vari legami. Le eliche potevano essere fatte in modo tale che i legami idrogeno cadessero natu-

ralmente qua e là lungo l'avvolgimento. Di più, parecchie di tali spirali potevano combinarsi in una spirale più complicata (esattamente come una corda che è fatta di fibre ritorte che, a loro volta, sono fatte di altre fibre ritorte), e le nuove strutture erano ancora tenute insieme da legami idrogeno (*figura 41*).

L'evidenza sperimentale ha confermato questo punto di vista e ormai la nozione che le proteine abbiano una molecola a forma di elica è accettata dalla maggior parte dei biochimici.

Capitolo 18

Gli enzimi in azione

La struttura elicoidale della molecola delle proteine, tenuta insieme dai legami idrogeno, spiega non solo la fragilità di un enzima e la facilità con cui viene disattivato, ma anche la sua azione così grandemente specifica.

Paragoniamo il platino polverizzato alla molecola di un enzima. Come ho spiegato nel capitolo 12, il platino, probabilmente, deve la sua attività catalizzante alla capacità di fissare alla sua superficie, mediante legami di valenza liberi, quelle molecole di cui catalizza la reazione. E ciò avviene più facilmente su quelle zone della superficie delle particelle di platino che presentano delle irregolarità. Una molecola, con una particolare configurazione di atomi potrebbe adattarsi comodamente sulla gibbosità di un particolare gruppetto di atomi di platino o in un avvallamento fra due di tali gruppi.

Dato che la superficie del platino contiene indubbiamente irregolarità di ogni dimensione e forma, ce ne sarà sempre qualcuna adatta ad ogni molecola. Il risultato è che una grande varietà di molecole potrebbero trovarsi temporaneamente ferme sulla superficie del platino e quindi in condizioni di reagire più rapidamente. Per questa ragione il platino e gli altri catalizzatori del suo tipo catalizzano più o meno tutte le reazioni. Tali catalizzatori sono anche relativamente poco efficienti in quanto solo una piccola percentuale delle irregolarità è adatta alle molecole di una certa reazione, sicché, per ogni particolare reazione, la maggior parte della superficie non partecipa alla catalisi.

La molecola di un enzima, invece, è tutta un'altra cosa. Essa presenta una superficie non di forma qualsiasi, ma specificamente determinata dai processi chimici dell'organismo (*figura 42*). Le varie catene laterali degli aminoacidi, che compongono la catena peptidica, rappresentano irregolarità di tipo e dimensioni differenti. Alcune catene laterali, come

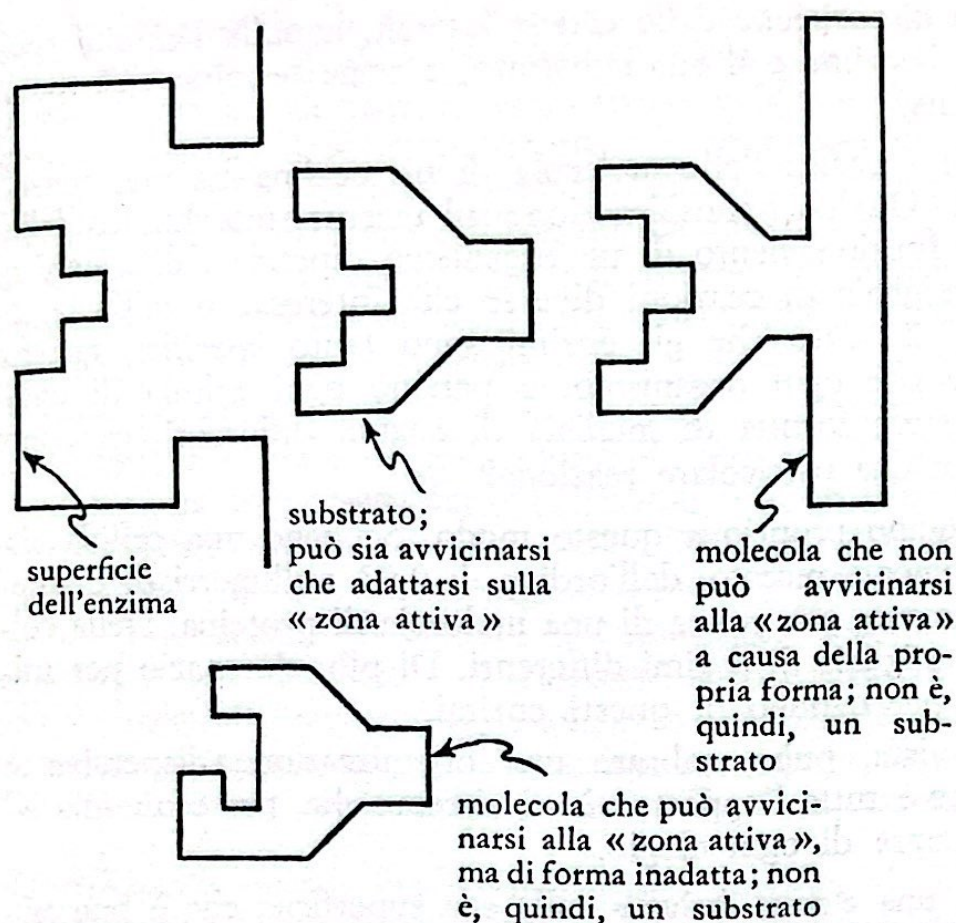



Fig. 42. Enzima e substrato (schematizzati).

quelle dell'acido aspartico, o dell'acido glutamico possiedono cariche negative che possono attrarre qualsiasi carica positiva che esista sulle molecole nelle vicinanze. Altre, come quelle della lisina, arginina, e istidina possiedono cariche positive che possono attirare cariche negative. Altre ancora, come la serina, la treonina, e la tirosina, mancano di cariche, ma possiedono gruppi atomici capaci di formare legami idrogeno.

Le catene laterali che non formano legami, come quelle della valina, alanina, leucina, isoleucina, fenilalanina, e poche altre, agiscono come barriere di varie forme, così che solo molecole di una forma determinata possono incastrarsi fra di esse ed essere tenute ben strette alla superficie dell'enzima.

Tutte queste catene laterali sono in stretta relazione le une con le altre a causa dei legami idrogeno che danno la forma alla molecola. Il risultato è che solo una molecola di tipo particolare può di fatto legarsi a un dato enzima, ed è solo quella molecola (e quelle del suo tipo) che sarà catalizzata da quel particolare enzima. (La molecola che partecipa a reazioni che vengono catalizzate da un certo enzima è chiamata « substrato » di quell'enzima). Naturalmente, qualunque cosa spezzi i legami idrogeno

e quindi rompa la disposizione delle catene laterali, annulla l'affinità specifica esistente fra l'enzima e il suo substrato, e pone termine all'attività catalitica dell'enzima.

Questa azione così specifica della molecola di un enzima ha una conseguenza interessante. Qualsiasi considerazione sul meccanismo chimico della vita mostra che il funzionamento di un organismo dipende dall'armonico lavorio di molte migliaia di reazioni diverse che interessano migliaia di sostanze differenti. E, dato che gli enzimi sono tanto specifici, questo non significa forse che ogni organismo, e persino ogni cellula di ogni organismo, deve essere fornita di migliaia di enzimi differenti, ciascuno diretto a catalizzare una particolare reazione?

Le cose, infatti, stanno proprio a questo modo. Sebbene una cellula sia un oggetto estremamente piccolo, dell'ordine di 0,03 millimetri di diametro, è straordinariamente più grossa di una molecola di proteina. Nella cellula c'è spazio per migliaia di enzimi differenti. Di più, c'è spazio per migliaia di molecole per ognuno di questi enzimi.

Questa, a prima vista, può sembrare una organizzazione dispersiva e inefficiente, e invece è tutta l'opposto: è un sistema che, per economia ed efficienza è al di sopra di ogni elogio.

Ciascun enzima ha una « zona attiva » sulla sua superficie, che è ben più grande di quella che si trova sulla superficie di una particella di platino, ed è perciò molto più efficiente.

La velocità con cui una certa reazione procede può essere misurata dalla sua frequenza, che è definita come il numero di molecole del substrato che reagiscono, ogni minuto, ad una data temperatura, sotto l'influenza di una singola molecola di enzima. L'enzima « catalasi » che spezza l'acqua ossigenata in acqua e ossigeno, ha una frequenza di 2 500 000, a 0°C. La maggior parte degli enzimi, però, hanno frequenze considerevolmente più basse; tuttavia questi valori sono molto più alti dei corrispondenti valori per gli ordinari catalizzatori non enzimatici.

Supponendo che i vari enzimi siano disposti sistematicamente entro le cellule, (e infine vedremo che è proprio così), è possibile immaginare i substrati muoversi da un punto all'altro e subire ogni trasformazione in tempi dell'ordine dei microsecondi.

Di più, avendo un gran numero di catalizzatori specializzati, anziché pochi ma generici, l'organismo è fornito di un metodo di controllo della chimica delle cellule che è della massima delicatezza. Se il numero delle molecole di questo o quell'enzima aumenta o diminuisce entro la cellula, una particolare reazione, diversa dalle migliaia che avvengono simultaneamente, può essere accelerata o rallentata, con un risultato generale leggermente diverso.

Questa descrizione di un organismo vivente come un insieme di molte migliaia di reazioni chimiche, che avvengono sotto il controllo separato di molte migliaia di enzimi, rende subito evidente che una forma di vita, anche primitiva, deve essere molto più complessa di qualsiasi congegno dell'uomo, anche dei più complicati. Portando il meccanismo della vita dal livello molecolare alle dimensioni dei componenti meccanici degli strumenti dell'uomo, o anche solo alle dimensioni miniaturizzate dei componenti elettronici dei moderni calcolatori, subito una singola cellula assumerebbe dimensioni gigantesche.

Il fatto è che una cellula vivente contiene un numero di parti mobili (per così dire) che è di gran lunga più grande di quello che può essere contenuto in un oggetto fatto dall'uomo, e sono solo le dimensioni così straordinariamente piccole che danno l'illusione che una cellula non sia nulla di più che una microscopica sferetta di gelatina. Per gli organismi composti di trilioni di cellule, la complessità diventa tale che è impossibile dare una descrizione. Paragonare la lucertola con un sasso, se non solo in termini macroscopici, è una cosa che non ha dunque molto senso. Per questa ragione io non avrei alcuno scrupolo di paragonare la complessità dell'uomo con quella di una stella — in favore dell'uomo.

Naturalmente questa analisi dell'azione specifica degli enzimi è basata sull'ipotesi che un substrato abbia un contatto fisico con l'enzima e formi un « complesso enzima-substrato » come oggetto intermedio. È difficile non fare questa ipotesi, perché il fatto che un enzima abbia effetto su una molecola senza toccarla in qualche modo, è una di quelle nozioni un po' mistiche che gli scienziati cercano, per quanto è possibile, di evitare.

Di più, ci sono prove in favore della formazione di tale complesso che, sebbene indirette, sono molto convincenti. Per esempio, supponiamo di aggiungere un po' di substrato alla soluzione di un certo enzima. Subito ha inizio una reazione e i chimici possono di solito indicare i metodi per determinare la velocità con cui il substrato scompare o con cui appare il prodotto della reazione. Questo dà loro la « velocità di reazione ». Se il substrato fosse stato aggiunto a quella medesima soluzione di enzima in quantità maggiore, la velocità di reazione sarebbe stata più alta; esattamente come, per fare un'analogia, la velocità di uscita della merce di un supermercato aumenta quando entra un numero maggiore di acquirenti, e il negozio è ben fornito. Infatti se il numero di clienti viene improvvisamente raddoppiato, ci si aspetta che la quantità di cibi che lasciano il negozio, per unità di tempo, sia raddoppiata. E, analogamente, se la concentrazione del substrato raddoppia anche la velocità di reazione verrà raddoppiata.

Questo però continua fino ad un certo punto; infatti c'è un valore della concentrazione del substrato per il quale la velocità di reazione raggiunge

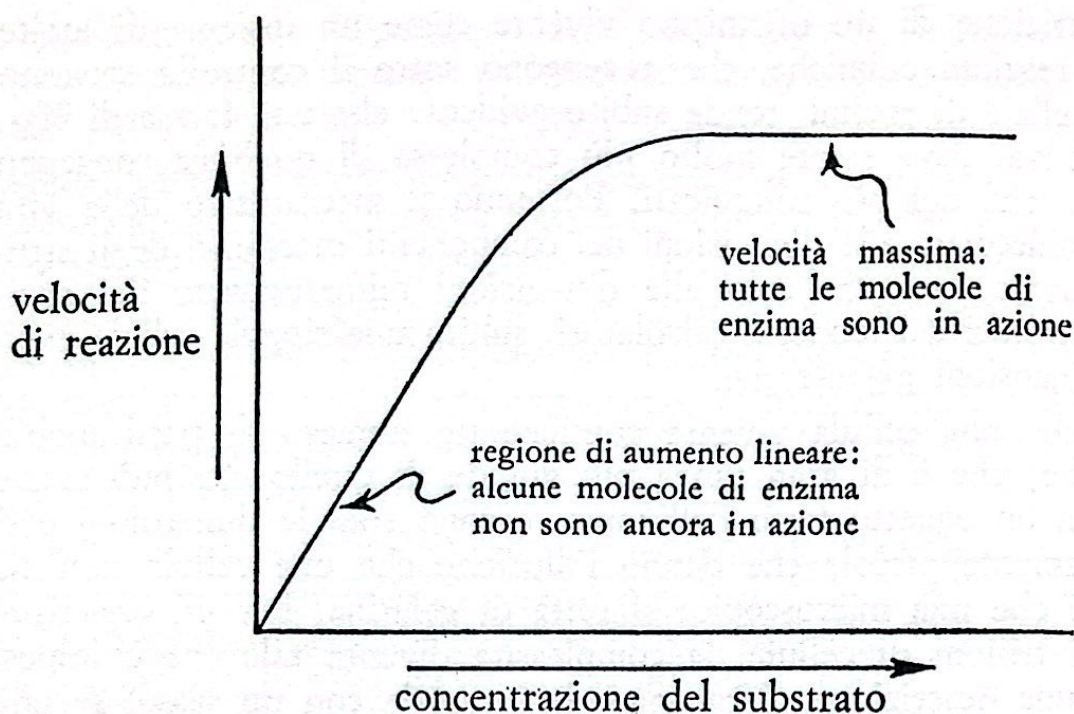



Fig. 43. Velocità di reazione e concentrazione del substrato.

un massimo, e non aumenta più, per quanto substrato si aggiunga (*figura 43*). L'analogia del supermercato vale ancora, perché l'aumento indefinito di clienti non aumenta la velocità di uscita delle merci, indefinitamente; infatti, non appena tutte le casse sono in funzione, un ulteriore aumento di acquirenti serve solo ad allungare la coda in attesa alle casse.

Allo stesso modo, una volta che la concentrazione del substrato sia tale che ogni molecola di enzima utilizzi il suo centro attivo alla velocità massima, un ulteriore aumento del substrato allunga solo la coda di molecole le quali, per così dire, attendono che ciascun centro attivo sia disponibile.

L'ipotesi che enzima e substrato formino un complesso temporaneo è il modo più semplice per spiegare questo fenomeno e la questione fu posta in termini chiari per la prima volta nel 1902 dal biochimico francese V. Henri.

Due biochimici tedeschi, Leonor Michaelis e M. L. Menten, nel 1913 fecero per primi questa ipotesi e la corredarono di una trattazione matematica simile a quella usata dai chimici per le ordinarie velocità di reazione. Essi arrivarono ad una equazione che rappresentava come la velocità di reazione variasse in funzione della concentrazione del substrato. Osservando come di fatto cambiava questa velocità, essi poterono far uso della loro equazione per calcolare la forza che teneva uniti un parti-

acido succinico acido malonico

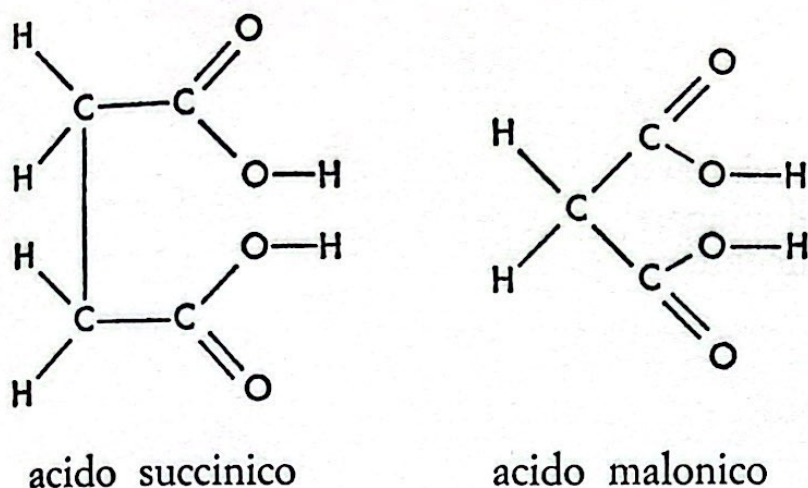



Fig. 44. Competitori molecolari.

colare substrato e un dato enzima. L'« equazione di Michaelis-Menten » è usata a questo scopo anche ai nostri giorni. Ora, se una ipotesi particolare dà luogo ad una costruzione matematica che sembra descrivere accuratamente un fenomeno fisico vero, questo non è necessariamente la prova che l'ipotesi è vera, ma certamente non la nega.

Altre prove a favore vennero da altre indagini sperimentali. Supponiamo che un substrato sia molto simile, come struttura, a un altro composto. Cosa avviene se si aggiunge quest'altro composto alla soluzione dell'enzima, in luogo del substrato? Questa situazione capitò nel 1930 mentre il biochimico J. H. Quastel lavorava con un enzima di cui l'« acido succinico » era substrato (*figura 44*).

La formula di struttura dell'acido succinico è molto simile a quella di un'altra sostanza, l'« acido malonico », (*figura 44*). Se si aggiunge acido malonico alla soluzione dell'enzima, al posto di acido succinico, non ha luogo nessuna reazione. L'acido malonico manca solo di un gruppo CH_2 e per il resto è in tutto simile all'acido succinico, eppure l'enzima è in grado di distinguere chiaramente fra i due.

Però, se si aggiunge acido malonico, la soluzione di enzima non può ignorare completamente questo fatto. Se in presenza di acido malonico, si aggiunge allora acido succinico, il substrato normale, non si ha più nessuna reazione. L'acido malonico ha « avvelenato » l'enzima o, per usare un termine meno drammatico, l'ha « inibito ».

La facile deduzione che si può fare è che l'acido malonico ha una molecola abbastanza simile a quella dell'acido succinico per attaccarsi all'enzima, ma è sufficientemente diversa perché non accada niente altro. Di più, vi si attacca con tanta forza da non liberarsene più. È come l'avere infilato in una toppa una chiave un poco sbagliata e averla rotta dentro la serratura nel tentativo di aprirla: questa non apre la porta, ma ora

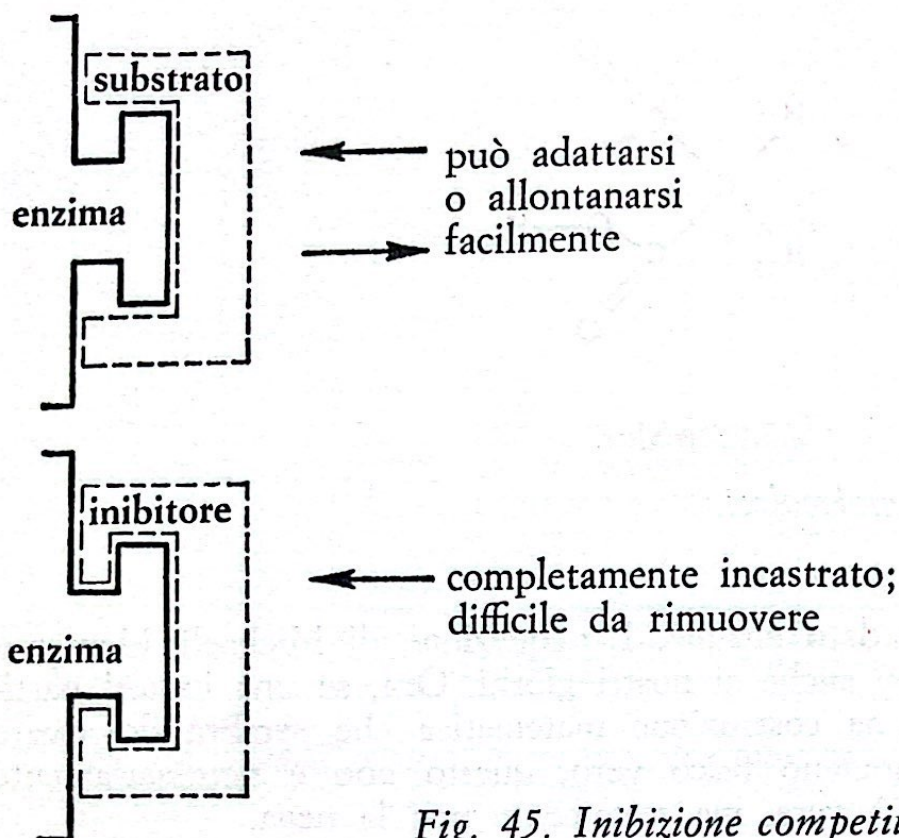



Fig. 45. Inibizione competitiva (schematizzata).

neppure la chiave giusta può farlo. La teoria che un enzima abbia un substrato che si incastra in una struttura della superficie dell'enzima è chiamata « meccanismo chiave-serratura » (*figura 45*).

Dato che l'acido malonico (« l'inibitore ») sembra competere con l'acido succinico per mantenere la posizione sulla superficie dell'enzima, il processo è detto « inibizione competitiva ». Dal 1930 sono stati studiati un gran numero di esempi di inibizione competitiva.

L'equazione di Michaelis-Menten è stata modificata per permettere anche la formazione dei complessi enzima-inibitore, oltre che quelli enzima-substrato e ancora le deduzioni matematiche sono state verificate accuratamente dai fenomeni osservati.

L'inibizione competitiva offre un metodo per controllare la velocità delle reazioni di catalizzazione. C'è infatti un certo numero di gruppi di composti, importanti per il corpo, che hanno una struttura molto simile gli uni con gli altri. Gli aminoacidi valina, leucina e isoleucina sono simili; gli zuccheri glucosio e galattosio sono simili, e così via. L'inibizione competitiva fra essi è quasi inevitabile. È molto facile che la presenza di tali composti in proporzioni variabili entro le cellule inibisca competitivamente questo o quell'enzima, ad un grado che dipende dall'esatta concentrazione relativa, e che ciò faccia virare delicatamente la chimica della cellula in una certa direzione, oppure la tenga saldamente nella direzione voluta. (È una specie di automazione a livello molecolare).

Ancora più potente è l'inibizione competitiva ottenibile con l'aggiunta deliberata di certi composti che, in alcuni casi, si possono produrre in laboratorio e sono completamente estranei ai tessuti viventi. Queste inibizioni competitive indotte permettono di fare una distinzione fra due organismi quando questi sono in intimo contatto, come nel caso del batterio parassita e dell'ospite che esso infesta.

Molti veleni raggiungono il loro scopo interferendo in modo drastico con l'attività di molti enzimi. Un veleno come, per esempio, il bicloruro di mercurio (« sublimato corrosivo ») uccide ogni forma di vita, e uccidere il malato insieme col germe è veramente una cosa che dà poca soddisfazione.

Usando un inibitore competitivo, comunque, è possibile mettere fuori partito uno e un solo enzima per volta. Facendo una scelta adeguata delle dosi è possibile interferire con l'enzima del batterio lasciando largamente intatto l'enzima dell'uomo, o perché l'enzima del batterio è più sensibile di quello dell'uomo, o perché la membrana della cellula del batterio permette all'inibitore di penetrarvi più rapidamente di quanto non faccia nella cellula umana. Oppure può anche darsi che quel particolare enzima sia più essenziale alla macchina chimica del batterio che non a quella umana.

Il primo caso importante a questo proposito fu quello del « sulfanilamide » (*figura 46*), un composto sintetizzato per la prima volta nel 1908. Nel 1932 un biochimico tedesco stava sperimentando vari tipi di tinture per vedere se ce ne era qualcuna in grado di uccidere i batteri senza danneggiare seriamente gli organismi superiori. Ne trovò una, chiamata « Prontosil » che si rivelò veramente efficiente contro certi streptococchi, e la notizia si sparse nel mondo (1934).

Però, mentre il Prontosil agiva se iniettato in un topo infetto, non lavorava contro i batteri in una provetta. Era presumibile, perciò, che non fosse il Prontosil stesso a lavorare, ma una qualche sostanza che l'organismo vivente ricavava dal Prontosil. Biochimici francesi scomposero la molecola di Prontosil e ne ottennero una frazione che risultò poi essere il sulfanilamide. Questo si dimostrò attivo contro certi batteri, sia nell'organismo vivente che nelle provette.

Questa fu la prima di tutta una serie di « droghe miracolose » che in una generazione portarono a compimento la vittoria (almeno in linea di principio) dell'uomo sulle molte infezioni che lo avevano perseguitato durante tutta la sua storia.

Risulta che il sulfanilamide ha una struttura simile a quella di un composto chiamato « acido para-aminobenzoico » (*figura 46*) che è fonte di un composto essenziale per tutte le cellule. Chiaramente il sulfanila-

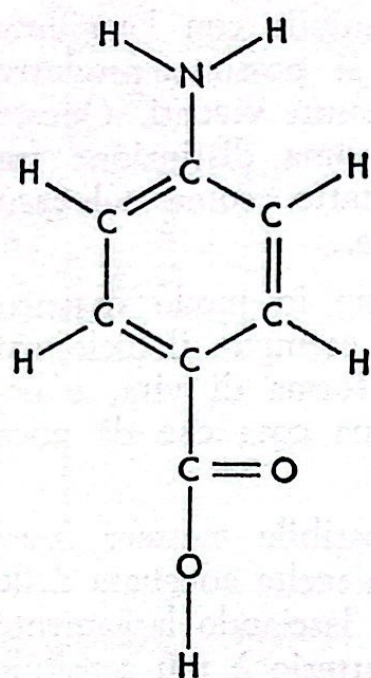
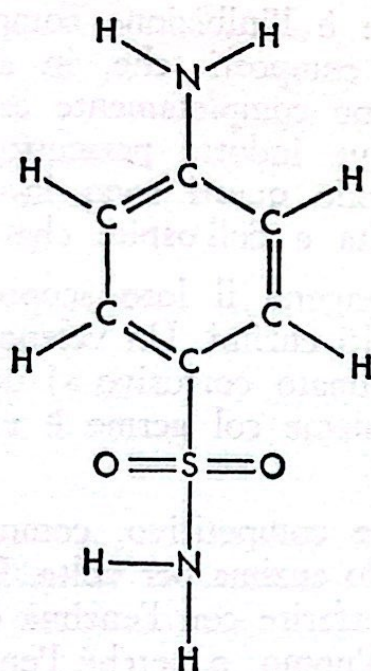
acido
para-aminobenzoico

sulfanilamide

Fig. 46. Altri competitori molecolari.

mide inibisce competitivamente un enzima batterico contro il suo substrato, l'acido para-aminobenzoico, e, così facendo, uccide i batteri.

Così sono comparsi vari antibiotici (penicillina, streptomicina, ecc.) e, pare quasi certo, ciascuno lavora mediante qualche forma di inibizione competitiva, sebbene i biochimici non siano ancora certi di come esattamente possa essere esercitata questa azione bloccante.

Il meccanismo chiave-serratura, mediante il quale un enzima può distinguere fra due composti di struttura diversa, sembra molto importante in rapporto ai « composti otticamente attivi ». L'uso di questo termine però, richiede una spiegazione, e dunque impone di aprire una parentesi.

Fin dai tempi antichi si sa che un raggio di luce che passa dall'aria a un mezzo trasparente, come l'acqua, viene piegato o « rifratto ». Nel 1670, però, un fisico danese, Erasmus Bartholin, scoprì che un cristallo di spato d'Islanda (una varietà di carbonato di calcio, $CaCO_3$) rifrangeva un raggio di luce in due modi differenti, sdoppiando addirittura uno stesso raggio di luce. Questo fenomeno fu chiamato « birifrazione ».

La birifrazione fu un serio intoppo per tutta la teoria sulla natura della luce per più di un secolo. All'inizio del diciannovesimo secolo, però, si poté stabilire che la luce si comportava come se fosse costituita di minu-

scole onde, e con ciò si poté subito spiegare il fenomeno della doppia rifrazione.

In un raggio di luce ordinario, come uno proveniente dal sole o da un oggetto riscaldato, le onde di luce possono vibrare in tutti i piani possibili. Alcune possono vibrare su e giù, altre a destra e a sinistra, altre in tutte le posizioni intermedie. Nello spato d'Islanda, però, la disposizione regolare delle particelle nel cristallo (a quell'epoca si cominciavano a delineare anche le teorie atomiche) è tale che obbliga le onde luminose a vibrare solo in due determinate direzioni, perpendicolari fra di loro.

Perciò si formano due tipi di raggi: uno in cui tutte le onde vibrano su e giù, per esempio, e uno in cui vibrano a destra e a sinistra. I due raggi di luce hanno proprietà diverse e sono rifratti in modo diverso, così che, dove entra un raggio di luce, ne escono due.

Un qualsiasi raggio di luce con le onde che vibrano in un solo piano si chiama « luce polarizzata linearmente », o semplicemente « luce polarizzata ». Questo termine fu introdotto da un ingegnere francese, Etienne Louis Malus, che scoprì nel 1810 che la luce riflessa da un vetro ad un particolare angolo vibrava in un solo piano.

Si elaborarono delle tecniche per scoprire in quale piano esattamente vibrava la luce polarizzata, e la migliore di queste fu quella messa a punto dal fisico inglese William Nicol nel 1828. Egli attaccò insieme due prismi di spato d'Islanda incollandoli con balsamo del Canadà in modo tale che uno dei due raggi polarizzati poteva passare mentre l'altro veniva riflesso sulla superficie di separazione dei prismi, di modo che solo un raggio polarizzato emergeva (*figura 47*).

Il raggio emergente riusciva ancora a passare attraverso uno di questi « prismi di Nicol », se il secondo era posto parallelamente al primo. Ma se il secondo prisma veniva fatto ruotare lentamente, ci si accorgeva che attraverso di esso poteva passare sempre meno luce, finché, quando il secondo Nicol veniva a trovarsi in posizione perpendicolare al primo, la luce non passava più. Un sistema che contenga due prismi come questi si chiama « polarimetro ». (Oggigiorno, in luogo degli ingombranti e costosi prismi di Nicol, si usano lastre di plastica in cui sono stati orientati cristalli organici. Un nome molto familiare per designare tali sostanze è Polaroid).

Se il raggio di luce polarizzato attraversa aria o acqua nel tratto fra il primo e il secondo Nicol, il piano in cui la luce vibra rimane invariato. La luce passa attraverso il secondo prisma, posto parallelamente al primo, senza una diminuzione significativa.

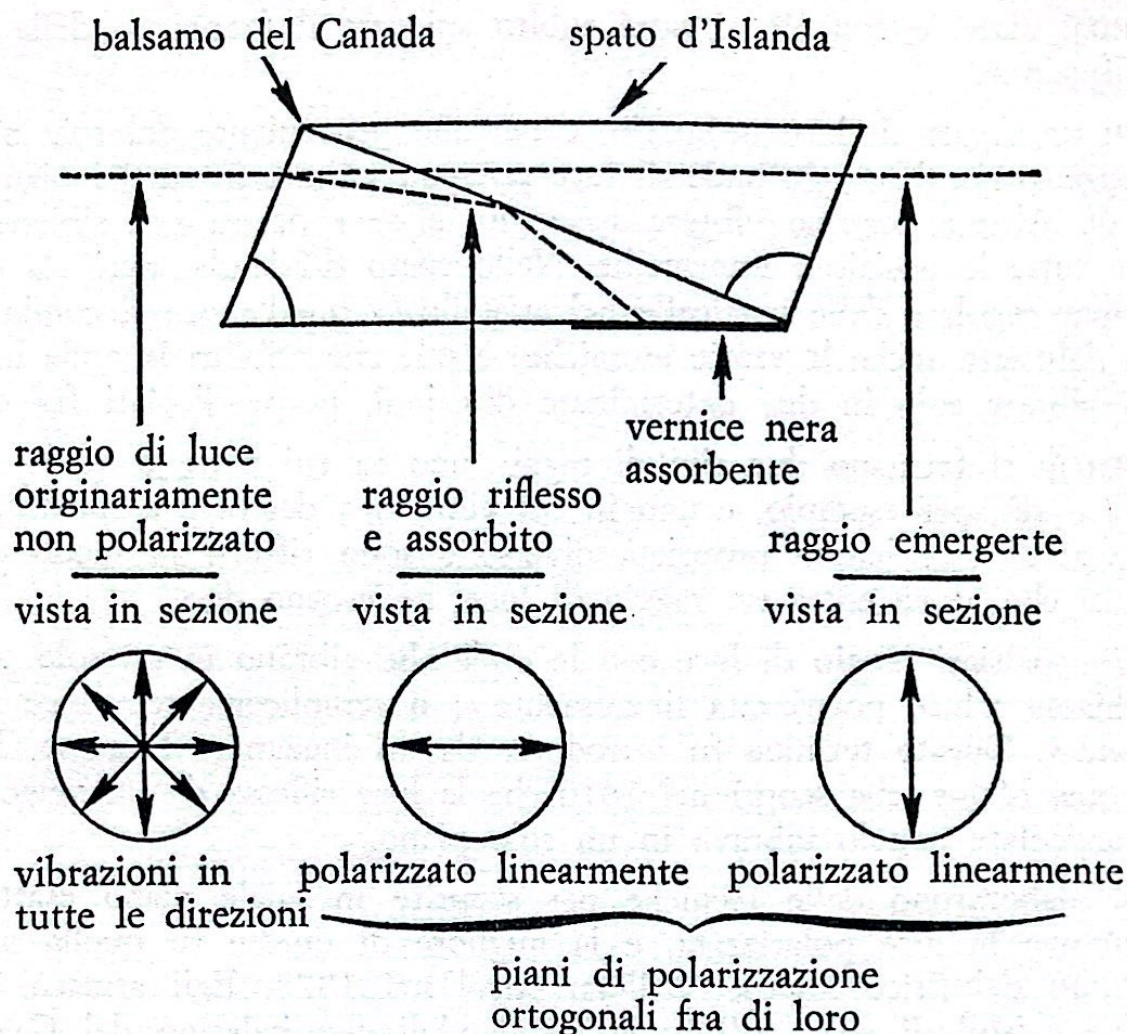



Fig. 47. Prisma di Nicol.

Un fisico francese, Jean Baptiste Biot, nel 1815 aveva scoperto che se la luce polarizzata passava attraverso un cristallo di quarzo, il piano di vibrazione cambiava. Con il perfezionamento del polarimetro, si poté facilmente mostrare che la luce che passava attraverso un cristallo di quarzo risultava apprezzabilmente diminuita dopo essere passata attraverso il secondo Nicol. Quest'ultimo doveva essere ruotato finché la sua orientazione non era parallela al nuovo piano di vibrazione della luce che era passata attraverso il quarzo. Si poteva allora misurare con una certa precisione l'angolo di cui il piano di polarizzazione era stato ruotato, misurando di quanto era necessario ruotare il secondo Nicol affinché la luce venisse trasmessa integralmente (*figura 48*).

Biot dimostrò poi che anche certi composti organici in soluzione, trementina e canfora per esempio, erano capaci di far ruotare il piano di polarizzazione della luce. Questo comportamento è chiamato « attività ottica ». Biot affermò che doveva esservi qualche asimmetria in queste sostanze otticamente attive, che producesse appunto questa rotazione del

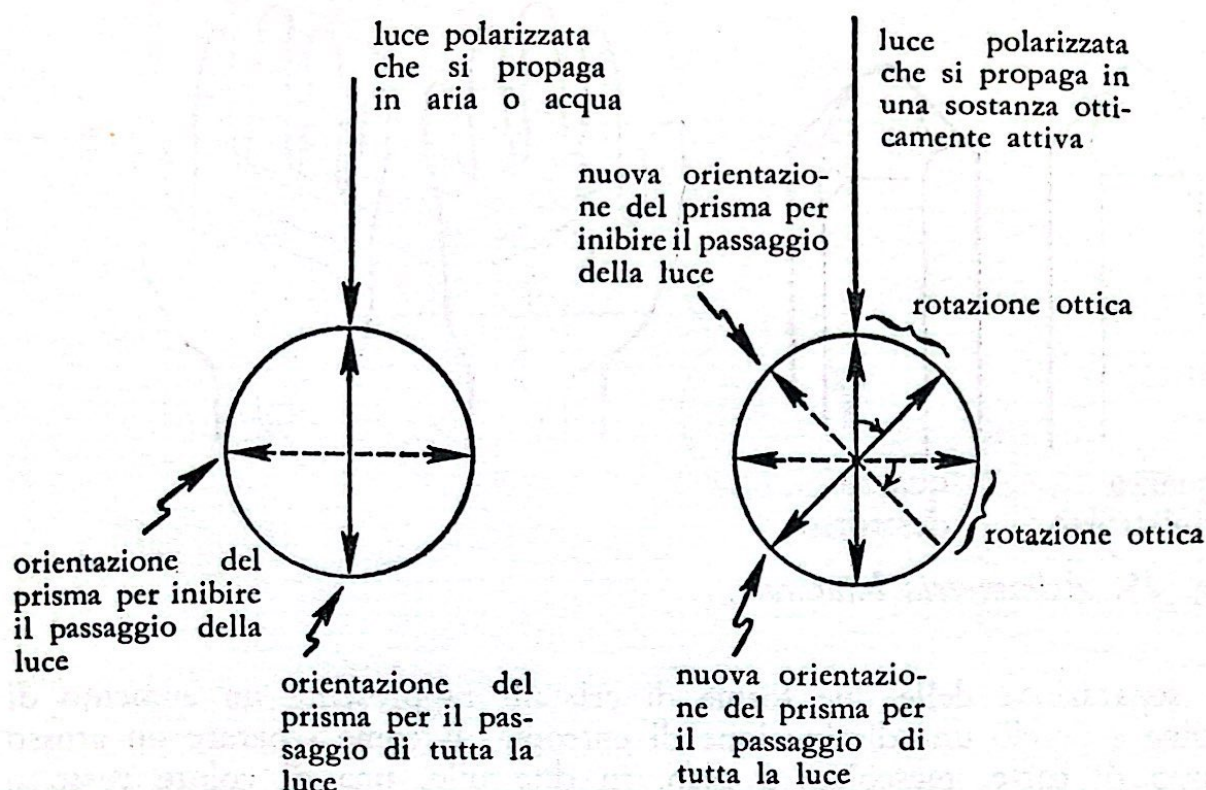



Fig. 48. Attività ottica.

piano di polarizzazione sempre nella stessa direzione. Egli intuì che anche le sostanze simmetriche dovevano avere una certa tendenza a far ruotare il piano, ma questa tendenza si esercitava in entrambe le direzioni in ugual misura lasciandolo del tutto invariato.

Nel 1848 il giovane chimico francese Louis Pasteur (che allora aveva solo 26 anni, ed era all'inizio di una delle più brillanti carriere scientifiche della storia), elettrizzò il mondo della chimica affermando che le cose stavano esattamente a quel modo, almeno nel caso dei cristalli (*figura 49*).

Lavorando con cristalli di una sostanza organica chiamata tartrato ammonico di sodio, egli poté isolare due forme di cristalli, entrambi asimmetrici, e l'uno immagine speculare dell'altro. (Per esempio le mani o i piedi sono asimmetrici nello stesso modo).

Con cura estrema, utilizzando pinzette e lenti d'ingrandimento, Pasteur separò i due tipi di cristalli, e trovò che, in soluzione, erano entrambi otticamente attivi. Ma mentre l'un tipo ruotava il piano di polarizzazione in senso orario, l'altro lo ruotava in senso antiorario. Se le due soluzioni venivano mescolate in parti uguali non si aveva più alcuna rotazione.

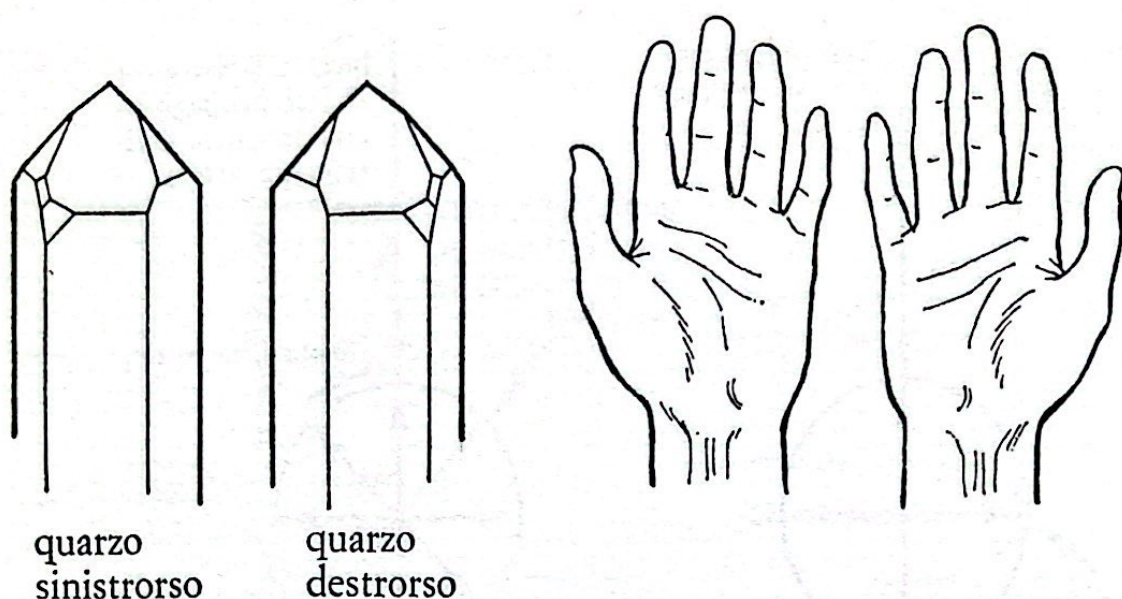



Fig. 49. Asimmetria bilaterale.

La separazione delle due forme di cristalli rappresenta un aumento di ordine e perciò una diminuzione di entropia. È come separare un grosso mazzo di carte, mescolate a caso, in due pile, una di colore rosso e una di colore nero. Questo è un ottimo esempio di come questo aumento di ordine avvenga a spese di una diminuzione ancora maggiore di entropia. Per poter separare i cristalli, Pasteur doveva osservare a lungo attraverso le sue lenti e pescare con molta cura, fra i cristalli, con le sue pinzette. Si può facilmente immaginare che in questo processo l'aumento della *sua* entropia era di gran lunga maggiore della diminuzione che egli apportava ai cristalli.

Pasteur, comunque, riuscì a dimostrare, in questa maniera, l'asimmetria solo nel caso dei cristalli. In soluzione, però, esistevano sostanze allo stato di molecole singole che pure erano otticamente attive. Dove era in questo caso l'asimmetria? Nelle molecole stesse?

La risposta era « Sì! » e venne nel 1874, quando due giovani chimici, l'olandese Jacobus Hendricus van't Hoff (ventidue anni) e il francese Joseph Achille Le Bel (ventisette anni) indipendentemente presentarono una nuova teoria sull'atomo di carbonio che perfezionava ed estendeva il sistema di formule di Kekule, rendendo conto di fatti che il sistema di Kekule non era in grado di spiegare.

Quando si scriveva una formula di struttura secondo il metodo di Kekule, i legami del carbonio venivano disegnati sopra e sotto, a destra e a sinistra dell'atomo di carbonio, come, del resto, viene abbastanza spontaneo fare su una superficie bidimensionale. Però questo non rappresenta come in realtà stanno le cose, perché se questo tipo di scrittura fosse giusta, allora si dovrebbero essere due forme, per esempio del

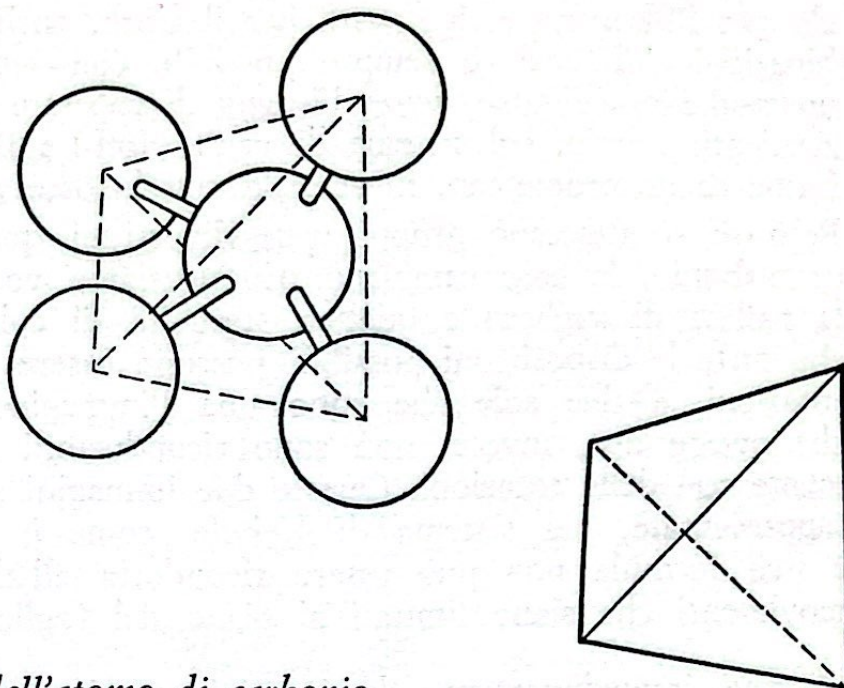
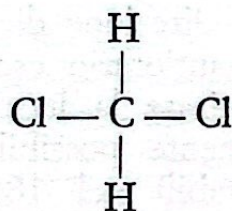
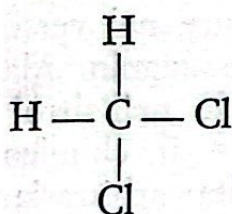



Fig. 50. Il tetraedro dell'atomo di carbonio.

diclorometano (CH_2Cl_2), corrispondenti alle due formule di struttura seguenti:

```
     H                    H
     |                    |
H — C — Cl          Cl — C — Cl
     |                    |
     Cl                   H
```

nelle quali i due atomi di idrogeno sono adiacenti oppure alternati con quelli di cloro. E invece è sempre stato trovato un solo tipo di tale composto.

La teoria di van't Hoff-Le Bel affermava che i quattro legami dell'atomo di carbonio si trovavano su due piani perpendicolari (*figura 50*). Questo si vede male in un disegno bidimensionale ma si riesce ad immaginarlo abbastanza bene se si pensa che i legami puntino ai vertici di un tetraedro regolare di cui il carbonio occupi il centro; gli angoli fra i legami sono uguali e approssimativamente di 109°.

Dato che ciascun legame è equidistante dagli altri tre, se il diclorometano è fatto in questo modo, non ha importanza quali siano i due legami utilizzati per il cloro e quali quelli per l'idrogeno. Tutte le disposizioni sono identiche.

Lo si può vedere bene costruendo due modellini, fatti con una pallina centrale di sughero o di plastica in cui siano stati conficcati quattro stuzzicadenti nelle direzioni che ho detto. Se usiamo due stecchini bian-

chi per l'idrogeno e due verdi per il cloro, anche disponendoli in combinazioni differenti, è sempre possibile con semplici rotazioni ridurre un modellino all'altro, senza bisogno di spostare la posizione degli stuzzicadenti. Perciò, col sistema di van't Hoff-Le Bel è possibile una sola forma di diclorometano, in accordo con le osservazioni.

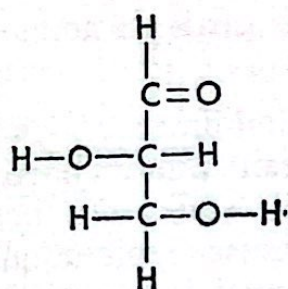
Però se si attaccano gruppi tutti diversi ai quattro legami dell'atomo di carbonio, le cose cambiano. Lo possiamo vedere da noi utilizzando la pallina di sughero e quattro stecchini di colore diverso. Si troverà che tutte le disposizioni possibili possono essere ricondotte, per semplici rotazioni, a due sole che sono una l'immagine speculare dell'altra e che queste due, invece, non sono riconducibili l'una all'altra semplicemente con delle rotazioni. Queste due immagini speculari possono essere rappresentate, nel sistema di Kekule, come è mostrato in figura 41 e una formula non può essere ricondotta all'altra semplicemente con movimenti che siano limitati al piano del foglio.

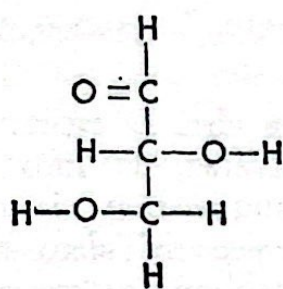
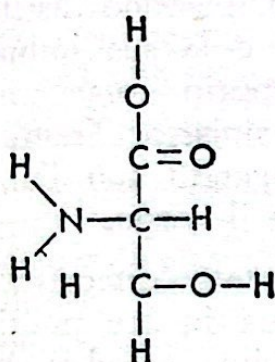
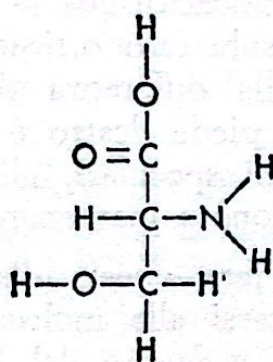
Si trovò immediatamente che in ogni caso in cui un composto organico mostrava di essere otticamente attivo, la molecola manifestava una asimmetria, dovuta quasi sempre alla presenza di almeno un « atomo di carbonio asimmetrico » (un atomo a cui sono attaccati quattro gruppi diversi). Una delle forme possibili che si potevano descrivere col nuovo sistema faceva ruotare la direzione di polarizzazione della luce nel verso orario, l'altra nel verso antiorario esattamente dello stesso angolo. Ma quale delle due faceva girare la luce in un modo, e quale nell'altro? Non sembrava assolutamente possibile deciderlo, così che il chimico tedesco Emil Fischer stabilì nel 1897 di fare una scelta arbitraria.

Egli indicò le due forme di un composto chiamato « gliceraldeide » (che può essere considerato come una molecola molto semplice di zucchero) e chiamò l'una « gliceraldeide D » e l'altra « gliceraldeide L ». Tutti gli altri composti otticamente attivi potevano riferirsi all'uno o all'altro di questi due e insieme essi costituivano la serie D e la serie L (*figura 51*). (Recentemente è stato dimostrato che Fischer aveva visto giusto e che tutti i composti possono essere distribuiti in due serie che hanno strutture specularmente eguali).

In laboratorio, quando un composto contiene un atomo di carbonio asimmetrico, si formano entrambe le varietà in quantità uguali, dato che questa è la situazione di disordine massimo, e quindi quella di entropia massima. Per ottenere una quantità maggiore dell'uno piuttosto che dell'altro, occorrono accorgimenti speciali come, per esempio, l'utilizzazione, nel processo di fabbricazione, di un composto già otticamente attivo.

Un composto di questo tipo si può ottenere dalle piante o dagli animali. Infatti, tutti i composti dei tessuti viventi che contengono un

```
        H                         H
        |                         |
        C=O                   O=C
        |                         |
H—O—C—H                 H—C—O—H
        |                         |
   H—C—O—H           H—O—C—H
        |                         |
        H                         H
```

L-gliceraldeide D-gliceraldeide

```
        H                         H
        |                         |
        O                         O
        |                         |
H       C=O                   O=C      H
  \     |                         |    /
   N—C—H                   H—C—N
  /     |                         |    \
H   H  C—O—H           H—O—C—H    H
        |                         |
        H                         H
```

L-serina D-serina *Fig. 51. Le serie D ed L.*

atomo di carbonio asimmetrico sono in una forma otticamente attiva o nell'altra, ma non mescolati. I tessuti possono diminuire la loro entropia in un modo straordinario, come, per esempio, durante la formazione di proteine — a spese, si intende, di un aumento generale di entropia.

Risulta che tutti gli zuccheri naturali appartengono alla serie D e tutti gli aminoacidi naturali (come la serina, che è stata usata come esempio in figura 51) appartengono alla serie L. Il corpo non può, in generale, usare zuccheri L o aminoacidi D e questi perciò sono chiamati spesso « zuccheri artificiali » e « aminoacidi artificiali ». Infatti questi non si trovano in natura se non in piccole quantità. C'è uno zucchero L nella streptomicina e ci sono degli aminoacidi D in certi antibiotici. Un composto che è essenziale alla vita, l'« acido ascorbico », contiene pure uno zucchero L.

Il fatto che tutti gli aminoacidi naturali siano della serie L è essenziale per la struttura dei peptidi. Se si prepara un modello di catena peptidica usando la disposizione a tetraedri dei legami del carbonio, risulta che le catene laterali degli aminoacidi successivi puntano in dire-

zioni opposte, alternativamente. Lo stesso accadrebbe se tutti gli amino-acidi fossero della serie D.

Se invece alcuni fossero L e altri D capiterebbero inevitabilmente vicini due aminoacidi di serie diverse; le loro catene laterali punterebbero nella stessa direzione e dunque non ci sarebbe spazio sufficiente per entrambi, come avviene invece nell'altro caso. Per questa ragione gli aminoacidi di una proteina debbono essere virtualmente tutti L o tutti D. Il fatto poi che siano tutti L deve essere solo il risultato di un avvenimento fortuito che risale ai tempi preistorici in cui si ebbe la formazione della prima molecola di proteina.

Le molecole degli enzimi, esse stesse otticamente attive e asimmetriche grazie alla presenza degli aminoacidi che le costituiscono, possono distinguere naturalmente fra un substrato otticamente attivo e la sua immagine speculare, a causa della differenza di forma, proprio come una scarpa destra va bene a un piede destro e non a uno sinistro. Tramite questa scelta fra le immagini speculari, gli enzimi, reagendo con l'una e non con l'altra, contribuiscono a mantenere in funzione il corpo.

Perché gli enzimi possano fare questa distinzione, è stato dimostrato che il substrato deve attaccarsi alla molecola dell'enzima in tre punti; questo è un altro risultato in favore del fatto che enzima e substrato formino un complesso unico.

Come prova culminante della formazione temporanea di un complesso enzima-substrato, il biochimico inglese Britton Chance riuscì a mettere in evidenza, nel 1949, la presenza effettiva di tale complesso mediante una delicata prova di assorbimento della luce.

Fino ad ora ho parlato delle proteine come se fossero composte solo di aminoacidi. Per molte è vero, ma ci sono anche proteine che, spezzate, mostrano la presenza di sostanze diverse dagli aminoacidi. Queste si chiamano « proteine coniugate » e l'esempio più noto è l'emoglobina, la sostanza che dà il colore rosso al sangue.

Nel 1860 il biochimico tedesco Felix Hoppe-Seyler riuscì a dimostrare che l'emoglobina conteneva come parte della sua struttura un composto chiamato « eme ». Questo non era un aminoacido ma un raggruppamento piuttosto complesso di atomi contenente anche atomi di ferro. Più tardi furono scoperti enzimi che pure contenevano l'eme come parte essenziale della loro molecola.

L'eme è considerato come un « gruppo prostetico » (dalla parola greca che significa « in aggiunta ») ed è essenziale al funzionamento delle proteine di cui fa parte. (Sebbene l'eme dell'emoglobina e i vari « emo-enzimi » possano essere la stessa cosa, la funzione di ciascuna proteina

è diversa e dipende dagli aminoacidi che costituiscono la parte rimanente della molecola. Facendo un paragone, sebbene i bordi taglienti di attrezzi vari come l'ascia, la falce e lo scalpello possano essere della stessa natura, la funzione dello strumento dipende dalla sua forma complessiva).

L'eme è attaccato molto saldamente al resto della molecola e non può essere separato da questa altro che distruggendo la molecola stessa, a differenza di altri casi in cui certe porzioni di aminoacidi possono essere rimosse senza gravi danni per la proteina. Certi enzimi, per esempio, quando li si purifica per dialisi, perdono le loro proprietà catalitiche.

Questo non è dovuto alla denaturazione, perché quando si aggiunge alla soluzione dell'enzima l'acqua della dialisi, l'attività catalitica riprende. Apparentemente era stata rimossa una porzione essenziale dell'enzima che poi si è riattaccata senza alterare la delicata struttura da cui dipende l'attività catalitica.

Questo fu dimostrato la prima volta nel 1904 dai chimici inglesi Arthur Harden e W. J. Young, che operarono la dialisi su un enzima chiamato « zimasi », che avevano ottenuto dal lievito, e chiamarono « cozimasi » la porzione che erano riusciti a separare con la dialisi. Dato che la cozimasi poteva essere rimossa e riattaccata così facilmente, essa doveva essere legata alla proteina molto debolmente. Di più, la cozimasi doveva essere una molecola veramente piccola, altrimenti non sarebbe passata al di là della membrana; infine non doveva avere il carattere di proteina, perché il farla bollire non produceva alcun effetto. Quando si trovarono altri enzimi che allo stesso modo perdevano piccole porzioni necessarie per la loro attività, queste furono chiamate, per similitudine, « coenzimi ».

A cominciare dal 1920, fino ad oggi, è stata studiata la natura chimica di parecchi coenzimi. La maggior parte contengono fosforo come parte della molecola, e molti contengono combinazioni atomiche mai trovate in altre sostanze organiche. Per esempio, la cozimasi contiene cinque atomi di carbonio e uno di azoto legati insieme a formare un anello di un tipo presente in un composto chiamato « piridina ». La piridina non si trova nei tessuti, e non vi si trovano nemmeno anelli di atomi così fatti, salvo, appunto, che in parecchi di questi coenzimi. Lo stesso avviene per altri gruppi atomici presenti in altri coenzimi.

Gli enzimi sono presenti nel corpo solo in piccole concentrazioni, quel tanto che basta alla catalisi, così che anche i coenzimi, e in particolare queste combinazioni atomiche poco comuni, sono presenti nell'organismo, ma in quantità molto piccole.

Quest'ultimo fatto acquista significato alla luce di un'altra linea di indagine che si è sviluppata in modo indipendente.

Durante tutta la sua storia, l'uomo ha avuto più volte l'occasione di mettere in evidenza la connessione esistente fra la dieta alimentare e certi disturbi. Nel 1753, per esempio, un medico scozzese di nome James Lind aveva suggerito che gli agrumi e i vegetali potevano prevenire lo scorbuto. Questa malattia, caratterizzata da una debolezza sempre maggiore e dal fatto che le gengive sanguinano, era il terrore dei marinai, costretti a vivere per mesi e mesi mangiando solo carne di maiale salata e gallette. La marina britannica, alcuni decenni più tardi, cominciò ad includere nelle razioni alimentari anche i limoni ed eliminò lo scorbuto dalle sue navi.

Eppure fu solo nel 1896 che il medico olandese Christiaan Eijkman, lavorando nelle Indie Orientali, trovò che era possibile provocare i sintomi del beriberi (malattia comune fra gli indigeni) nei polli, nutrendoli con riso brillato. E riuscì a curare la malattia aggiungendo riso non brillato alla dieta. Fu la prima deliberata affermazione che il male derivava da una alimentazione non completa.

Evidentemente la pula del riso, che veniva gettata via nel pulirlo, conteneva piccole quantità di una sostanza essenziale alla salute e alla vita. Nel decennio successivo i biochimici trovarono che in altri alimenti esistevano altre sostanze simili a queste. La sostanza trovata nella pula del riso risultò contenere un gruppo aminico come parte della sua molecola, e il biochimico di origine polacca Casimir Funk, assumendo che anche gli altri composti dello stesso tipo contenessero amine, li chiamò « vitamine » (« amine della vita ») anche se poi risultò che non tutte le sostanze di questo genere ne contenevano.

Dal 1930 in poi si cominciò ad isolare e concentrare le vitamine, e a studiarne la struttura. Ne venne fuori che tutte le vitamine avevano quegli insoliti raggruppamenti atomici presenti nei coenzimi, e quindi fu facile trarre una conclusione.

Un organismo come quello dell'uomo, non può fabbricarsi certi gruppi atomici inconsueti come quelli dei coenzimi, perché, almeno apparentemente, non possiede il dispositivo chimico per farlo. Le piante, invece, di solito possono farlo e gli animali erbivori li prendono dalle piante, mangiandole. Dunque nel cibo dell'uomo sono già presenti in piccole quantità, ma bastanti, dato che, come ho detto, i coenzimi sono presenti nel corpo solo in minima quantità.

Generalmente una dieta normale fornisce all'uomo ciò che gli occorre; però, quando una dieta risulta artificialmente limitata, per esempio ai pochi cibi che non richiedevano di essere congelati per potersi conservare durante i lunghi viaggi dei tempi passati sugli oceani, oppure viene ridotta dalla eccessiva raffinazione del pane o del grano, allora si perde una discreta quantità di vitamine. In mancanza di queste non si possono

formare nell'organismo i coenzimi corrispondenti e quando questo avviene, gli enzimi, di cui i coenzimi sono una parte essenziale, perdono la loro attività; la chimica della cellula comincia a vacillare, l'uomo si ammala, poi peggiora e infine, se la cosa si è prolungata troppo, può morire.

Però queste porzioni delle proteine, che non sono aminoacidi, non sono di natura puramente organica. Ho già detto che l'eme contiene un atomo di ferro. Questo significa che il ferro è essenziale per la vita, dato che l'emoglobina e gli emo-enzimi lo sono. Di più, dato che l'emoglobina costituisce una porzione importante del sangue, il ferro è necessario in quantità considerevole.

Ci sono degli enzimi, comunque, presenti nel corpo in concentrazione ben più piccola dell'emoglobina (che non è un enzima), i quali contengono elementi che si sono trovati associati solo con gli enzimi, e che, perciò, sono presenti solo in quantità straordinariamente piccole nel corpo. Un enzima, chiamato « anidrasi carbonica », per esempio, contiene zinco. Altri contengono manganese, rame, cobalto o molibdeno. Di queste « minerali traccia » solo piccole quantità devono essere presenti nella dieta per soddisfare le necessità dell'organismo umano, ma la loro assenza totale distrugge la capacità di lavoro degli enzimi e porta a malattie e, infine, alla morte.

Capitolo 19

Il metabolismo all'esterno del corpo

Ora che ho spiegato abbastanza dettagliatamente che è la presenza degli enzimi nella lucertola e non nella roccia, che costituisce tutta la differenza fra i due, è ragionevole chiedersi la natura esatta delle reazioni chimiche catalizzate dagli enzimi, e perciò caratteristiche della vita.

È un fatto che assai prima che fosse ben compresa la natura degli enzimi e i dettagli del loro funzionamento, i chimici avevano già una certa dimestichezza con le nozioni chimiche che concernono i processi vitali. Dopo tutto, la natura di una reazione può essere determinta anche se si è costretti ad ignorare il modo in cui avviene e si può dire soltanto che « è catalizzata in qualche modo e da qualche cosa ».

Come ho detto nel capitolo 14 i processi chimici dovuti all'attività dei tessuti viventi sono conglobati nella parola « metabolismo ».

Notate che ho definito metabolismo tutte quelle trasformazioni chimiche che sono il risultato della attività dei tessuti viventi e che mi sono guardato bene dal dire che essi, necessariamente, avvengono *nei* tessuti viventi. L'ho fatto perché vi sono certe importanti reazioni chimiche che riguardano i tessuti viventi e che non hanno luogo all'interno di essi.

Mi riferisco alla digestione. Quando ingoiamo del cibo, questo scende per l'esofago nello stomaco e poi negli intestini. Viene cambiato in modo radicale durante il processo e ciò che alla fine viene eliminato è ben diverso da ciò che è entrato nell'organismo. Finché il cibo rimane nell'apparato digerente (il nome si riferisce all'intero condotto che si estende dalla bocca fino all'ano) (*figura 52*), non si può dire che sia effettivamente entro il corpo. È come se si trovasse in una galleria scavata attraverso il corpo stesso. Varie glandole, comprese le più grosse come il fegato e il pancreas e un'infinità di glandole piccine nelle pareti interne dello stomaco e degli intestini, secernono i loro succhi nel canale digerente. Questi si mescolano col cibo e i contenuti enzimatici

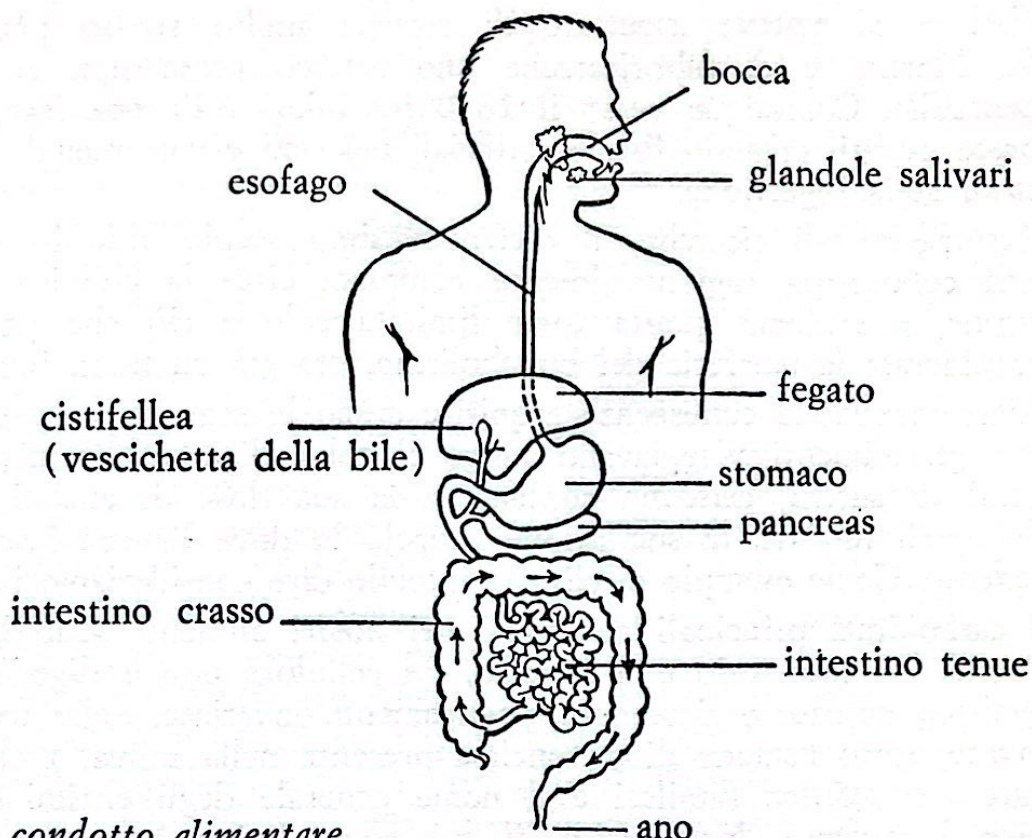



Fig. 52. Il condotto alimentare.

dei succhi catalizzano quelle reazioni metaboliche che vanno sotto il nome di « digestione ».

Siccome questi processi non hanno luogo all'interno dei tessuti, essi furono i primi ad essere studiati, come ho già messo in evidenza nel capitolo 15. I succhi gastrici possono essere asportati dal tubo digerente senza fare nulla di più che disturbare un poco il soggetto sotto studio, e la loro azione sugli alimenti può allora essere studiata in ogni dettaglio. Non c'è nessuna ragione per supporre che la reazione che avviene in provetta debba essere essenzialmente diversa da quella che avviene nel tubo digerente, dato che entrambe si svolgono al di fuori del corpo stesso.

Un fortunato passo avanti nello studio della digestione fu fatto nel 1822 quando il chirurgo americano William Beaumont ebbe l'occasione di incontrare un viaggiatore canadese, di nome Alexis St. Martin, che per una ferita d'arma da fuoco, aveva nell'addome un'apertura permanente (una « fistola ») che comunicava con lo stomaco. Per dieci anni Beaumont poté studiare la maniera in cui i tessuti dello stomaco secernevano i loro succhi digestivi e l'effetto di questi succhi su cibi diversi e in circostanze diverse. Beaumont pubblicò le sue scoperte nel 1833 galvanizzando letteralmente il mondo della fisiologia.

Non ci si poteva aspettare di trovare molto spesso pazienti come St. Martin, e di fabbricarsene uno artificialmente non era nemmeno pensabile. Comunque verso il 1840 i fisiologi d'Europa fecero un altro passo avanti, creando fistole artificiali nei cani e continuando così i loro studi sulla digestione.

Attraverso tali ricerche, il diciannovesimo secolo vide lo sviluppo di una conoscenza ragionevolmente completa circa la chimica della digestione, e sebbene questa fosse limitata solo a ciò che poteva essere considerata la periferia del metabolismo, era già un buon inizio.

Riassumendo, le conoscenze acquisite erano le seguenti: a mano a mano che gli alimenti viaggiavano lungo il tubo digerente, venivano impregnati di succhi, ciascuno contenente la sua dose di enzimi e ciascuno dei quali iniziava la sua azione proprio là dove l'aveva lasciata il precedente. Come esempio di ciò che intendo dire consideriamo i carboidrati.

I carboidrati principali contenuti nei nostri alimenti sono la cellulosa, l'amido, il saccarosio e il lattosio. La cellulosa non è digeribile dall'organismo umano, e ricompare, praticamente invariata, nelle feci. L'amido invece, sotto l'azione di un enzima presente nella saliva, l'« amilasi salivare » *o ptialina* (amilasi è il nome generale degli enzimi che catalizzano la rottura degli amidi, il cui nome latino è *amylum*) comincia a scindersi in frammenti più piccoli che costituiscono la « destrina ». L'amilasi salivare non ha la possibilità di fare molto di più, perché i cibi vengono ingoiati e mandati nello stomaco, dove i succhi, fortemente acidi, bloccano l'attività dell'amilasi. Un'altra amilasi, però, è presente nel succo leggermente alcalino del pancreas (« amilasi pancreatica »), che raggiunge il cibo non appena questo lascia lo stomaco per entrare nell'intestino. La rottura degli amidi ora procede con calma, senza interruzioni. Continua la formazione della destrina che viene a sua volta spezzata finché non si arriva a piccoli frammenti che contengono solo due molecole di glucosio. Questi frammenti finali costituiscono il « maltosio ».

Più giù, nel tratto intestinale, si incontrano i succhi intestinali veri e propri, che contengono l'enzima « maltasi » il quale catalizza la rottura del maltosio in due unità individuali di glucosio.

I succhi intestinali contengono anche « saccarasi » e « lattasi » che catalizzano, rispettivamente, la dissociazione del saccarosio in glucosio e fruttosio, e del lattosio in glucosio e galattosio. Così, con la collaborazione di tutti gli enzimi, i carboidrati digeribili originariamente presenti nei cibi sono convertiti nelle unità semplici, con sei atomi di carbonio, che sono: glucosio, fruttosio e galattosio, con una preponderanza di glucosio.

I lipidi, invece, incontrano l'azione di enzimi come la « lipasi », dei quali uno è contenuto nei succhi gastrici, e non è molto attivo a causa

dell'acidità dell'ambiente; l'altro invece, che è contenuto nel succo del pancreas, è attivissimo. La secrezione del fegato (« bile ») non contiene enzimi; contiene invece certe sostanze (« sali biliari ») che aumentano la facilità di emulsionamento dei lipidi nei succhi digestivi, piuttosto acquosi, e quindi ne aumentano la digeribilità. Frattanto siamo arrivati alla porzione più bassa dell'intestino, dove i lipidi vengono spezzati in glicerina (un alcool con tre atomi di carbonio) e acidi grassi (lunghe catene di idrocarburi col gruppo carbossilico ad una estremità).

Le proteine subiscono le trasformazioni più complicate, come del resto ci si può aspettare. La pepsina nel succo gastrico sta di casa, data la forte acidità dell'ambiente: è il solo enzima che non può agire in condizioni diverse. Essa catalizza la rottura di determinati legami peptidici, mentre l'acido cloridrico contenuto nel succo catalizza la rottura di tutti i legami peptidici indiscriminatamente. La tripsina e la chimotripsina sono enzimi che spezzano le proteine (« proteasi ») ed entrano in azione quando il cibo lascia lo stomaco per passare nell'intestino. Essi catalizzano la rottura dei legami peptidici che non sono stati intaccati dalla pepsina e che potrebbero essere sfuggiti all'acido cloridrico. Il risultato è che le proteine entrano nel tratto principale dell'intestino tenue sottoforma di piccoli peptidi fatti di due, tre o quattro aminoacidi. I succhi intestinali, infine, contengono una certa varietà di « peptidasi » che completano il lavoro catalizzando la rottura dei vari peptidi in singoli aminoacidi.

Tutte le trasformazioni che accompagnano la digestione hanno alcune cose in comune. In primo luogo tutte implicano la conversione di molecole più grosse in molecole più piccole. Tutta questa serie di operazioni va sotto il nome di « catabolismo » (« portare in giù »). La digestione dunque, comporta una serie di trasformazioni cataboliche.

Inoltre, la natura delle varie trasformazioni cataboliche nella digestione implica sempre, invariabilmente, la rottura di alcuni legami chimici con l'aggiunta dei costituenti dell'acqua nel punto di separazione. Questo metodo di spezzare un legame con l'aggiunta di molecole d'acqua è del tutto naturale, se si considera che l'acqua è il maggior componente dei tessuti viventi, in quanto costituisce il 60% in peso di un organismo umano (per esempio) e il 98% in numero di molecole. Il processo di cui sopra prende il nome di « idrolisi » (dal greco, significa « sciogliere (un legame) con acqua ») e i dettagli delle trasformazioni idrolitiche che compaiono nella digestione, in ciascuno dei tre tipi di alimenti, sono dati in figura 53.

I prodotti finali della digestione e cioè le unità strutturali ottenute nei processi di idrolisi catalizzati dagli enzimi, dalle sostanze più complesse

legame glicosidico nei carboidrati

+

acqua

↓

glucosio + glucosio

---

legame esterico nei lipidi

+

acqua

↓

acido grasso + glicerina

---

legame peptidico nelle proteine

+

acqua

↓

aminoacido + aminoacido

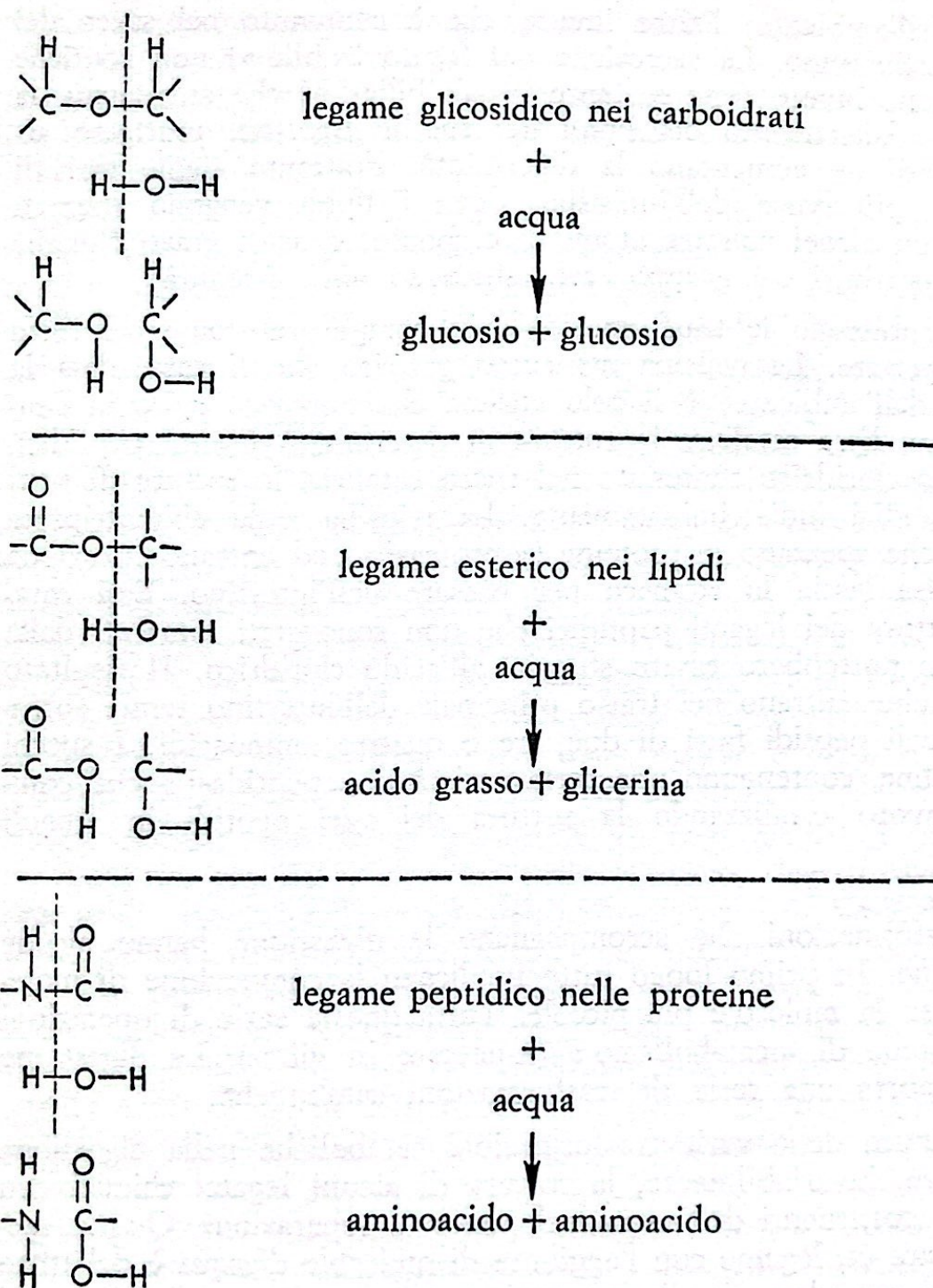



Fig. 53. Idrolisi nella digestione.

originariamente presenti nei cibi, possono attraversare le membrane intestinali ed entrare nel corpo stesso (sono, cioè « assorbite »).

Questo è allora il significato della digestione: essa converte gli alimenti non assimilabili in unità strutturali che l'organismo può assorbire. C'è di più; è particolarmente importante che i cibi originari, in tutta la

loro complessità, *non* siano assorbiti. Ciascun organismo ha una sua propria varietà di carboidrati e di lipidi, che differisce sempre un poco da quella degli altri organismi. In particolare ogni organismo ha una sua propria varietà di proteine. Tentare, quindi, di incorporare molecole, estranee all'organismo, nella loro totalità e senza alcuna modifica, sarebbe impossibile. Infatti, quando per qualche ragione si trovano intatte in un organismo piccole quantità di proteine estranee (o di certi carboidrati complessi) l'organismo sviluppa certe molecole proteiche particolari (« anticorpi ») che si combinano con gli intrusi facendoli sparire di scena. Tali anticorpi rimangono nell'organismo per poter essere utilizzati in altre occasioni e servono molto bene ad immunizzare contro certe malattie, quando la proteina estranea fa parte di un microorganismo o di una tossina prodotta da qualche microorganismo. Tali anticorpi servono molto bene anche a cose più spiacevoli, come a « sensibilizzare » un individuo alla presenza di proteine estranee di natura varia, e a volte pericolose, producendo reazioni allergiche, come la febbre del fieno o l'asma, o sensibilità a certi cibi.

Ma quando il corpo ha a che fare con le unità strutturali queste difficoltà scompaiono. Non importa che le proteine del bestiame, dei polli o del frumento possano differire le une dalle altre, e possano differire tutte da quelle dell'uomo: gli aminoacidi che le costituiscono sono sempre gli stessi. Come risultato della digestione il corpo non assorbe le proteine estranee, ma solo le unità strutturali, e cioè gli aminoacidi. Una volta che essi sono nell'interno del corpo, possono essere risintetizzati e formare proteine umane. Allo stesso modo, i carboidrati provenienti dal mondo esterno sono ridotti a glucosio e poi ricombinati per formare i carboidrati dell'uomo, mentre i lipidi estranei sono frazionati fino al grado di glicerina e acidi grassi e poi insieme formeranno i lipidi umani.

Una volta che le unità strutturali hanno attraversato le membrane intestinali e sono state assorbite, appartengono al corpo vero e proprio, ed è questo il punto in cui furono perse di vista dai biochimici e fisiologi del diciannovesimo secolo. Le trasformazioni metaboliche all'interno del corpo stesso (« metabolismo intermedio ») potevano essere dedotte solo indirettamente.

In realtà, la natura di certe trasformazioni era chiara. Per esempio, il glucosio e gli acidi grassi dovevano, almeno in parte, subire ulteriori trasformazioni cataboliche fino a trasformarsi nelle molecole più semplici dell'acqua e dell'anidride carbonica. Gli aminoacidi dovevano essere catabolizzati, almeno in parte, fino a trasformarsi in anidride carbonica, acqua e urea, che contiene azoto. Questo doveva essere vero per il fatto che l'anidride carbonica faceva la sua comparsa nell'aria espirata, l'urea nelle urine, mentre l'acqua veniva espulsa dal corpo attraverso l'aria espirata, l'urina e attraverso la pelle mediante la sudorazione (*figura 54*).

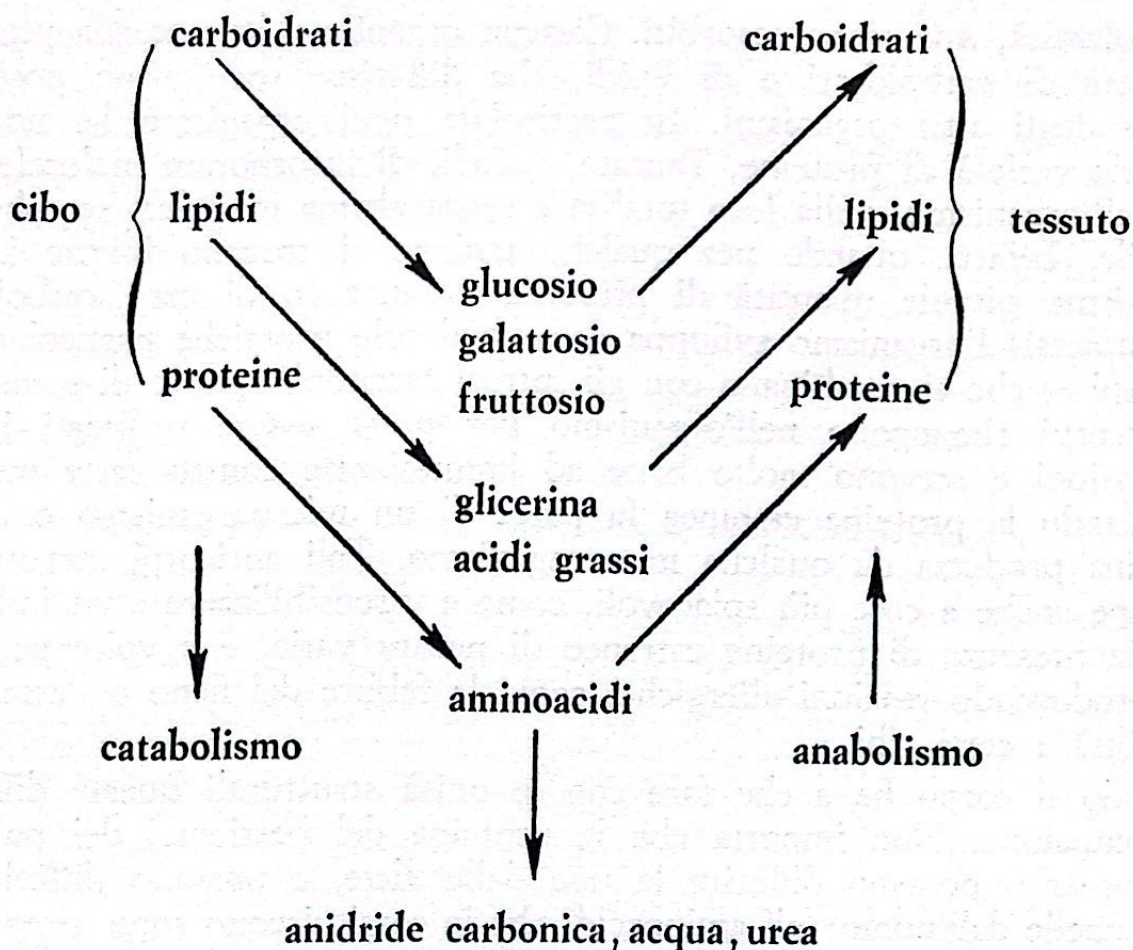



Fig. 54. Schema complessivo di metabolismo.

In aggiunta a ciò, le varie unità strutturali dovevano, almeno in parte, subire trasformazioni che portassero alla costruzione di nuove molecole complicate. Questo, chiaramente, era vero per gli aminoacidi e gli acidi grassi, dato che il corpo umano conteneva proteine e lipidi che potevano essere stati costruiti solo con le unità strutturali.

La presenza dei carboidrati nell'organismo umano era invece meno ovvia. Per la verità, nel 1844 il biochimico tedesco C. Schmidt aveva trovato che il sangue conteneva piccole quantità di glucosio; ma questo era solo l'unità di partenza. Nel 1856 però, il fisiologo francese Claude Bernard raccolse il frutto di anni di ricerche, dimostrando che il fegato conteneva in una certa quantità un carboidrato che assomigliava all'amido, sebbene differisse da questo in qualche particolare. Bernard chiamò questo carboidrato « glicogeno » dalle parole greche che significano « generare zucchero » perché, tramite l'idrolisi, esso poteva appunto produrre glucosio.

Le reazioni metaboliche che nel corpo portano alla produzione di molecole relativamente complesse, a partire dalle più piccole e semplici — co-

me proteine dagli aminoacidi, lipidi dagli acidi grassi, glicogeno dal glucosio — sono esempi di « anabolismo » (« portare in su »).

Che le reazioni anaboliche e cataboliche riguardino il metabolismo intermedio è chiaro e inevitabile. Capito questo, si poteva, già allora, imparare molto, anche se non si conoscevano a fondo i dettagli chimici.

Per esempio, la concentrazione di glucosio nel sangue rimane sempre virtualmente costante. Ogni centimetro cubico di sangue contiene approssimativamente un milligrammo di glucosio, che serve come alimento primo delle cellule bagnate dal sangue. Il livello non sale oltre quando la digestione di un abbondante pasto rifornisce il corpo di nuovo glucosio. E nemmeno cade precipitosamente quando un periodo di digiuno priva temporaneamente il corpo del suo rifornimento esterno di glucosio.

Questo è il risultato di un bilancio bene organizzato di anabolismo e catabolismo. Il glucosio che si forma in seguito alla digestione dei carboidrati (catabolismo) passa attraverso le pareti intestinali nei canali sanguigni che insieme vanno a formare la « vena porta ». Questa trasporta il suo carico di glucosio al fegato dove la vena stessa si separa in un intrico di « cavità » (« sinusoidi ») rivestite di cellule epatiche. Il glucosio passa dal sangue alle cellule del fegato e qui è convertito in glicogeno (anabolismo) e immagazzinato.

Il sangue esce dall'altra parte del fegato soltanto con la sua concentrazione normale di glucosio. La vena epatica porta questo sangue dal fegato al cuore da dove viene pompato a tutto il corpo. Il glucosio nel sangue viene via via assorbito dalle cellule del corpo e qui trasformato in acqua e anidride carbonica (catabolismo).

Il glucosio del sangue, assorbito dalle cellule, viene via via rifornito, in quantità costante, dal fegato.

Una volta che la digestione è terminata, comunque, l'afflusso di glucosio attraverso la parete intestinale cessa e, se il digiuno si prolunga, il rifornimento può cessare per ore o anche per giorni. E allora? Quando, in queste condizioni, la « vena porta » si dirama nei « sinusoidi » del fegato con la sua riserva sanguigna priva di glucosio, scatta il meccanismo opposto. Se non c'è glucosio da immagazzinare come glicogeno, il glicogeno già presente nel fegato, dove era stato immagazzinato alcune ore prima, ora si spezza (catabolismo), un pezzetto per volta, nella quantità necessaria ad arricchire il sangue della vena epatica del glucosio che occorre.

Bilanciando in questo modo catabolismo e anabolismo il fegato trasforma l'alternarsi di abbondanza e di carestia di glucosio, in un flusso costante e continuo (la funzione è la stessa di un libretto di risparmio in una famiglia bene organizzata, in cui il denaro viene accumulato durante i periodi

di prosperità e dal quale viene preso nei momenti di sorte avversa, mantenendo il tenore di vita ad un livello costante).

Il bilancio del glucosio nel corpo è uno dei più delicati, ed è mantenuto dagli ormoni « insulina » e « glucagone » entrambi prodotti da certe cellule del pancreas e secreti direttamente nel sangue (il pancreas è dunque una glandola a due funzioni: digestiva, in quanto secerne succhi, attraverso un condotto, nell'intestino tenute, ed endocrina, in quanto secerne ormoni direttamente nel sangue).

La presenza dell'insulina nel sangue tende a favorire le reazioni anaboliche, cioè la conversione di glucosio in glicogeno; in questo modo abbassa la concentrazione di glucosio nel sangue. Il « glucagone » favorisce le reazioni cataboliche, e cioè la conversione di glicogeno in glucosio e perciò alza la concentrazione di questo nel sangue.

Se, per una qualche ragione, l'organismo aumenta un po' troppo la funzione del catabolismo, cosicché il fegato libera un po' troppo glucosio nel sangue, questa alta concentrazione di zucchero è avvertita dal pancreas, quando il sangue l'attraversa, il quale stimola la secrezione di altra insulina. Il livello subito cala, ma se cala troppo, il basso livello stimola la produzione di « glucagone » che alza di nuovo la concentrazione. Fra i due estremi, il livello del glucosio si mantiene costante per mezzo di ciò, che in questi tempi di moderna automazione, si è finito per chiamare « feedback » (controreazione).

A volte può succedere che la capacità del pancreas di formare insulina diminuisca. Il risultato è una malattia chiamata « diabete mellito ». L'azione, non più bilanciata, del « glucagone » ha la tendenza a portare il livello del glucosio a valori più alti del normale e, a volte, abbastanza alti da diventare pericolosi. A mano a mano che la situazione si aggrava il livello del glucosio può essere ridotto solo espellendolo attraverso i reni, e perciò la comparsa di zucchero nell'urina è segno sicuro di diabete già avanzato.

Prima del ventesimo secolo non c'era modo di curare questa malattia. I medici e i biologi del diciannovesimo secolo avevano imparato a trattare le malattie infettive con vaccini e antitossine, ma di fronte al diabete erano impotenti. Non era causato né da germi né da veleni. Era solo un difetto della chimica del corpo, un disordine del metabolismo: una « malattia metabolica ».

La prova di ciò si ebbe nel 1889 quando due fisiologi tedeschi, J. von Mering e O. Minkowski, scoprirono che potevano produrre il diabete in un cane togliendogli il pancreas. La ricerca fu indirizzata a scoprire qualche cosa nel pancreas che potesse rovesciare l'effetto una volta che fosse iniettata nel flusso sanguigno, ma per più di venti anni tutti gli sforzi fallirono.

Nel 1921 il medico canadese Frederick Grant Banting fece l'ipotesi che potesse trattarsi di una proteina e che, durante il tentativo di estrazione potesse venire digerita dalla proteasi del pancreas. Con l'aiuto di un suo giovane studente, Charles Herbert Best, Banting provò a tagliare il condotto di un pancreas prima di cercare di rimuoverlo per estrarne la sostanza desiderata. Questo mise fuori azione i succhi digerenti e atrofizzò la porzione di glandola che li produceva. Il resto della glandola ora poteva essere estratta per cercarvi ciò che fu poi chiamata insulina.

Con l'uso dell'insulina estratta dal pancreas di bovini e suini da macello, il diabete può essere controllato (ma non curato, perché non si conosce ancora il modo di far riacquistare ad una cellula una funzione che ha perso, in questo caso la produzione di insulina) e i diabetici possono così condurre una vita ragionevolmente normale.

Consideriamo di nuovo il bilancio del glucosio. Il fegato può immagazzinare solo glicogeno. Quando questo ha raggiunto il 10% o il 15% del peso complessivo, il fegato è saturo e non può immagazzinarne più. Altro glicogeno può essere immagazzinato nei muscoli, in ragione dell'1% e nel corpo ci sono molti più muscoli del fegato, così che la quantità totale di glicogeno nei muscoli è molto maggiore di quella immagazzinata nel fegato, nonostante la bassa concentrazione che si ha nei primi. In conclusione il fegato può immagazzinare circa 250 grammi di glicogeno, mentre i muscoli possono tenerne fino a 350 grammi; il corpo, quindi, può contenere in tutto una riserva di 600 grammi di glicogeno.

Ora, se ricordiamo ciò che dissi nel capitolo 14 e cioè che un grammo di carboidrati fornisce 4 chilocalorie quando si trasforma in anidride carbonica e acqua, il contenuto totale di glicogeno nell'organismo, se viene consumato tutto può fornire 2400 chilocalorie. Questo potrebbe tenere in vita un individuo per un giorno, se consumasse l'energia a disposizione molto quietamente, eppure è possibile digiunare ancora parecchie settimane senza morire, e durante tutto questo tempo il glucosio del sangue si mantiene ad un livello pressocché costante. Da dove viene allora il glucosio, se il glicogeno viene consumato durante il primo giorno di digiuno?

Un'altra domanda deriva dal fatto che è possibile mangiare più amidi di quanto sia necessario per ristabilire le energie del corpo, e poi conservarli indefinitamente. Ma, allora, come viene immagazzinato il glucosio ricavato da quell'amido, se l'organismo non può contenerne più di una data quantità?

La risposta sta nei lipidi. Noi tutti sappiamo che le patate e tutti gli

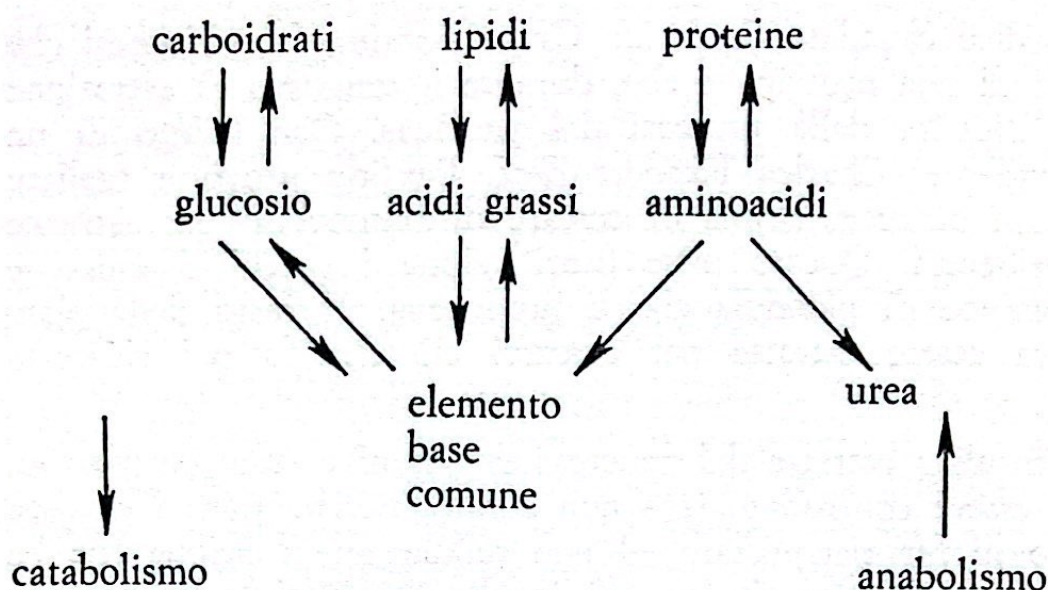



Fig. 55. L'elemento base comune.

altri cibi ad alto contenuto di amido fanno ingrassare, e cosa significa questo se non che il corpo può trasformare i carboidrati in lipidi? Apparentemente il glucosio può essere trasformato in qualche sostanza ancora più semplice che può essere convertita in acidi grassi, coi quali possono essere fatti i lipidi. Questa è una cosa molto conveniente per l'organismo, dato che un grammo di grassi fornisce 9 chilocalorie, anziché le 4 dei carboidrati. A parità di peso i grassi possono fornire due volte e un quarto più energia dei carboidrati. Quelli che mangiano troppo e si ingrassano oltre misura, sarebbero ancora più mostruosi se immagazzinassero la loro energia chimica, come fanno le patate o il riso, sotto forma di amido, che ha un rendimento energetico inferiore.

Di più, questa trasformazione è reversibile. Durante un periodo di digiuno, è noto che un individuo perde la sua riserva di grasso. E dato che una riserva di grassi, a differenza dei carboidrati, può essere virtualmente illimitata, un digiuno può continuare anche per settimane.

In condizioni di digiuno estreme, quando anche la riserva di grassi tocca il fondo, vengono gettate al fuoco anche le proteine, anche se molto giudiziosamente. In altre parole gli aminoacidi vengono privati del loro contenuto d'azoto, e ciò che resta può essere trasformato in glucosio. Il risultato è che in un digiuno troppo prolungato, anche i tessuti finiscono per logorarsi.

Tutto ciò dà l'impressione che le unità strutturali dei vari cibi si mescolino in qualche successiva fase del loro catabolismo. Il glucosio e gli acidi grassi devono essere capaci di trasformarsi fino a un elemento base più semplice degli altri. Anche gli aminoacidi (meno il loro contenuto d'azoto) devono essere capaci di trasformazioni cataboliche che portino allo stesso elemento base, qualunque esso sia (*figura 55*).

Questo dà l'impressione di una grande versatilità da parte dell'organismo. Sembra, infatti, che dall'elemento base esso possa costruire, anabolicamente, tutto ciò che occorre. Ci sono però alcune limitazioni che vanno ricordate.

Il corpo non è capace di cambiare una sostanza chimica in un'altra; sicché l'elemento base deve contenere carbonio, idrogeno e ossigeno solamente, perché nella sua formazione da parte delle proteine, il contenuto in azoto di quell'alimento viene rimosso. Se esso non contiene l'azoto, dunque, non è possibile formare con questo gli aminoacidi, come è indicato nel diagramma, a meno che, naturalmente, non vi sia qualche sorgente d'azoto indipendente. La sola sorgente d'azoto è, praticamente, il contenuto proteico del cibo.

È possibile perciò vivere con una dieta che contenga pochissimi carboidrati e lipidi. Se il rifornimento di proteine è abbondante, alcuni aminoacidi possono essere anabolizzati e convertiti in proteine del corpo, mentre il rimanente, privato dell'azoto, è trasformato nell'elemento base comune, con cui poi vengono formati i lipidi e i carboidrati.

Il contrario, però, non è vero. Una dieta che contenga poche o punto proteine porta alla distruzione dei tessuti e alla morte, per quanto la dieta possa essere ricca di carboidrati e di lipidi. In assenza di qualche sorgente di azoto, non c'è modo di convertire l'elemento base nelle proteine necessarie.

Anche se noi ammettiamo che vi sia sorgente di azoto nei cibi, come avviene per tutti gli altri elementi di cui l'organismo ha bisogno, la sua versatilità è ancora limitata. Esso non può fabbricarsi da solo certe vitamine, come ho detto nel capitolo precedente. Queste, comunque, sono necessarie solo in piccola quantità, e si potrebbe tentare di trascurare questa mancanza, del tutto perdonabile, di versatilità. Comunque una simile mancanza, e su scala ben più larga, si verifica nel caso delle proteine stesse. Ai primi del diciannovesimo secolo in Francia, tentarono di preparare un cibo a buon mercato bollendo ossa e tessuto connettivo (di solito non digeribile), per produrre gelatina, che invece si digerisce molto facilmente. Il solo guaio era che la gelatina, benché fosse una proteina, non era in grado di mantenere la vita se era l'unica proteina in una dieta alimentare.

Col passare degli anni, però, i chimici cominciarono ad imparare che le proteine erano composte di un certo numero di aminoacidi diversi, e nel 1872 il biochimico tedesco O. Nasse riuscì a dimostrare che uno di essi, e precisamente la tirosina, mancava nella gelatina. Negli anni seguenti si dimostrò che altri aminoacidi, come la cistina, il triptofano e la metionina erano assenti. Ma, dopo tutto, le proteine vengono digerite

allo stadio di aminoacidi e sono questi, e non le proteine, che vengono assorbiti. È dunque ragionevole supporre che non siano le qualità nutritive di questa o quella proteina che si devono prendere in considerazione, ma le qualità nutritive dei vari aminoacidi. Il valore di una proteina potrebbe allora essere interpretato in termini del numero di aminoacidi che possiede o che le mancano.

Diete sperimentali, in cui la sorgente di azoto era un miscuglio di aminoacidi invece che di proteine, mostrarono chiaramente che la vita e la crescita dell'organismo potevano continuare in maniera del tutto regolare se erano presenti tutti gli aminoacidi. Infatti, quando il biochimico americano William C. Rose, che per primo aveva fatto questi esperimenti, si accorse dell'insorgere di un malessere nel suo paziente, sospettò l'esistenza di un ulteriore aminoacido ancora sconosciuto e che non era stato introdotto nella mistura. Nel 1935 le sue ricerche portarono alla scoperta della treonina, l'ultimo degli aminoacidi importanti, che ancora non erano stati scoperti. Aggiungendo la treonina alla miscela degli aminoacidi, tutto funzionava bene (e questa da sola era la prova a favore dell'ipotesi che non rimanevano più aminoacidi importanti da scoprire).

Rose fece i suoi esperimenti su uomini adulti: erano per lo più studenti universitari per i quali la dieta, non proprio eccitante, a base di amido, olio di semi, miscela di aminoacidi e vitamine, era resa appetibile dal pensiero di servire in qualche modo la scienza e, senza dubbio, dalla necessità di essere promossi agli esami. In questi esperimenti Rose usò come criterio di sufficienza della dieta il cosiddetto « bilancio dell'azoto ».

Il contenuto d'azoto dei cibi può essere bilanciato dall'azoto contenuto nelle feci (azoto che non è stato assorbito) e da quello contenuto nelle urine (azoto che era stato assorbito, ma poi, per una ragione o per l'altra, è stato strappato alle proteine del corpo ed espulso). In condizioni normali, nell'adulto sano, l'azoto contenuto nel cibo è esattamente uguale alla somma di quello espulso nelle feci e nell'urina. Cioè il contenuto in azoto del corpo umano è costante, dato che la quantità che entra è uguale a quella che esce, e il corpo è in equilibrio.

Però c'è sempre qualche perdita d'azoto. Anche quando il rifornimento di calorie è grande, così che non è necessario sacrificare alcuna proteina per la produzione di energia, c'è sempre un certo numero di queste che vengono private del loro azoto. Se queste proteine non vengono rimpiazzate, la fuoriuscita d'azoto dall'organismo è maggiore dell'entrata, e il contenuto d'azoto del corpo diminuisce. Si ha allora un « bilancio negativo ».

È anche possibile, però, che ne entri nell'organismo una maggior quantità di quanta non ne esca, così che il contenuto in azoto del corpo cresce e questo ha un « bilancio positivo ». I bambini che crescono hanno

costantemente un bilancio positivo dell'azoto, così come avviene per le persone convalescenti da qualche grave malattia o che hanno sofferto a lungo la fame, le quali ricostruiscono i loro tessuti dopo un lungo periodo di bilancio negativo.

Affinché un corpo abbia un bilancio pari, l'anabolismo delle proteine deve bilanciare esattamente il catabolismo. Le proteine devono essere sintetizzate dagli aminoacidi alla stessa velocità con cui le proteine del corpo si logorano e si consumano. Ma perché le proteine possano essere sintetizzate dagli aminoacidi, questi debbono essere presenti tutti (il che generalmente significa tutti e diciannove gli aminoacidi importanti) e nelle quantità necessarie. Gli esperimenti hanno dimostrato che l'assenza di un solo aminoacido necessario rende impossibile la sintesi della molecola di proteina. Apparentemente il corpo non può riservarsi di lasciare un buco nella catena degli aminoacidi per poi riempirlo in seguito.

Se anche uno solo degli aminoacidi importanti è assente, allora la corrispondente proteina, una volta distrutta, non viene più rimpiazzata e gli aminoacidi presenti non sono buoni ad altro che a produrre energia. Essi vengono privati dal loro azoto e catabolizzati. L'organismo va in bilancio negativo.

Ma se nel corpo devono essere presenti tutti gli aminoacidi, questo significa forse che essi debbono essere tutti presenti *nella dieta*? No; infatti, Rose poté omettere alcuni aminoacidi dalla dieta dei suoi studenti, senza che questi andassero in bilancio negativo. L'alanina, per esempio, poteva essere tralasciata impunemente. Ma l'alanina è necessaria nella struttura della proteina e deve in qualche modo essere presente nell'organismo: il che significa che essa può venire sintetizzata nell'organismo stesso, utilizzando la riserva di azoto degli aminoacidi rimanenti.

Un certo numero di aminoacidi può dunque essere omesso e la loro sintesi ha luogo ampiamente nel corpo. Questi sono gli « aminoacidi non essenziali » (inessenziali non per il corpo, attenzione, ma solo come componenti della dieta alimentare).

D'altra parte, se Rose trascurava di mettere nella miscela di aminoacidi la lisina, subito lo studente passava ad un bilancio negativo dell'azoto.

Quindi il corpo richiede la lisina nella dieta alimentare; apparentemente esso non può fabbricarsela, per grande che sia la quantità dei rimanenti aminoacidi. La lisina è dunque un esempio di un « aminoacido essenziale » (essenziale nella alimentazione).

Rose trovò che, in tutto, gli aminoacidi essenziali per un uomo adulto erano otto, e misurò anche la quantità giornaliera minima necessaria al corpo affinché potesse soddisfare alle proprie necessità ed evitare un bilan-

Tabella 9. *Gli aminoacidi essenziali*

Aminoacido	*Necessità giornaliera (grammi)*	*Aminoacido*	*Necessità giornaliera (grammi)*
Fenilalanina	1,1	Valina	0,8
Metionina	1,1	Isoleucina	0,7
Leucina	1,1	Treonina	0,5
Lisina	0,8	Triptofano	0,25

cio negativo, con conseguente distruzione dei tessuti. Gli aminoacidi essenziali, e le quantità richieste sono riportate nella tabella 9.

Qui dunque abbiamo una mancanza ancora più grave di versatilità nella chimica del corpo, che non nel caso delle vitamine. Quantità di vitamine dell'ordine dei milligrammi sono sufficienti a soddisfare le richieste giornaliere dell'organismo, ma gli aminoacidi essenziali occorrono in dosi che sono centinaia e anche migliaia di volte maggiori.

Capitolo 20

La vita senza aria

Come abbiamo visto, si possono scoprire molte cose riguardo i fenomeni che avvengono nei tessuti seguendo semplici considerazioni su ciò che entra e su ciò che esce dall'organismo. Siamo arrivati a concludere che ci deve essere uno stadio comune attraverso cui passano i carboidrati, i lipidi e le proteine; possiamo dire che le unità fondamentali delle sostanze alimentari — glucosio, acidi grassi, aminoacidi e simili — possono essere « catabolizzate » ad anidride carbonica e acqua o anabolizzate ad amido, lipidi e proteine. Si può anche dire che sostanze specifiche come l'« alanina » possono essere sintetizzate all'interno dell'organismo, mentre altre, come la « lisina » non lo possono.

Abbiamo esaurito tutte le nostre risorse o possiamo giungere ad altre conclusioni?

Ebbene, possiamo ragionare così: un enzima può soltanto catalizzare una reazione, in entrambi i versi, fino al punto di equilibrio fra le sostanze iniziali e i prodotti finali (*capitolo 12*). Di conseguenza, quando gli enzimi digestivi dissociano le sostanze alimentari per idrolisi, essi sicuramente lo fanno solo fino al punto di equilibrio della reazione. È però anche vero che tutte le componenti complesse del cibo si idrolizzano e vengono assorbite. È proprio questo il punto: esse sono assorbite. Non appena gli aminoacidi, gli acidi grassi e gli zuccheri semplici formatisi per idrolisi vengono assorbiti, scompaiono dalla scena. Rimangono solo le sostanze complesse che allora vengono ulteriormente scomposte e così via. In altre parole la « legge dell'azione di massa » (*capitolo 9*) agisce, rimuovendo i prodotti finali, in modo tale da spostare l'equilibrio in direzione dell'idrolisi.

Di ciò possiamo servirci per capire che cosa penetri nelle cellule. Poiché all'interno dei tessuti sono presenti solo i prodotti finali dell'idrolisi, possiamo pensare che gli stessi enzimi possano catalizzare la reazione inversa allo stesso punto di equilibrio di prima. Invece di aversi una rottura

di legami con l'aggiunta di molecole di acqua, un atomo di idrogeno viene estratto da un aminoacido, diciamo, e un gruppo ossidrile da un altro, e i due gruppi così rimasti si uniscono per formare un legame « peptidico » (*vedere la reazione di pag. 220*).

Questa reazione, inversa all'idrolisi, si chiama « condensazione ». Se le cellule possono rimuovere i prodotti delle reazioni (in questo caso proteine e acqua) con la stessa rapidità con cui essi si formano, il processo di condensazione può procedere per quanto è necessario, anche fino all'esaurimento.

Questo schema presuppone che gli stessi enzimi controllino sia i processi catabolici che anabolici; ma è vero?

Un punto a suo favore è che gli enzimi digestivi possono catalizzare reazioni anaboliche in una provetta. Per esempio, se si lasciano degli aminoacidi esposti, sotto opportune condizioni, all'azione della pepsina o della « chimotripsina » si manifestano dei processi di condensazione e si forma una sostanza insolubile, simile ad una proteina, detta « plasteina ». La plasteina è una mistura di peptidi di basso peso molecolare con catene consistenti di non più di dieci o dodici aminoacidi; ma si può supporre che all'interno dei tessuti ci siano condizioni così favorevoli da permettere la formazione delle proteine e di sostanze più complesse di quelle che si possono formare in una provetta.

Purtroppo, ci sono serie obiezioni a tutte queste teorie. In primo luogo gli enzimi digestivi del tipo trovato nel tubo digerente non esistono nei tessuti. Se anche la pepsina o la chimotripsina possono costruire proteine a partire dagli aminoacidi, ciò non ha nessuna importanza se poi nelle cellule, dove avviene la sintesi delle proteine, non si trova nessuno di questi due enzimi (o altri simili).

Ancora una volta è questione di energia libera. Infatti le reazioni cataboliche sono accompagnate da una diminuzione di energia libera. Nel caso dell'idrolisi, la diminuzione non è molto grande (almeno confrontata con altri tipi di reazioni cataboliche che verranno citate in seguito), ma lo è abbastanza. Nel caso dell'idrolisi di un legame peptidico, la diminuzione di energia libera varia da 0,5 a 4 chilocalorie per mole e dipende dalla natura degli aminoacidi interessati nel legame.

Questo significa che l'idrolisi delle proteine è una reazione « spontanea » con un punto di equilibrio spostato verso l'idrolisi completa. La diminuzione di energia libera è abbastanza forte perché la reazione possa considerarsi decisamente irreversibile. Infatti, al punto di equilibrio, circa il 99 per cento delle proteine è idrolizzato.

Questo però non significa che la reazione, in presenza di opportune condizioni, non si possa rovesciare. In provetta, infatti, si realizzano condi-

zioni tali per cui l'acqua viene eliminata a mano a mano che si forma (l'acqua è uno dei prodotti di condensazione), la reazione viene così diretta verso la formazione di proteine e si forma la plasteina. Nelle cellule, invece, l'acqua, presente in misura preponderante, non può essere eliminata, come pure presenta difficoltà la rimozione delle proteine dal luogo di formazione, con la stessa celerità con cui sono prodotte.

Non c'è dubbio che se questa fosse la sola strada possibile, noi dovremmo aspettarci di scoprire che in qualche modo l'organismo adempie ugualmente al suo compito, tante sono le cose meravigliose che possono avvenire all'interno dei tessuti. Comunque ci possiamo prima chiedere se non vi è alcun'altra alternativa ad una semplice inversione della reazione.

Se le reazioni cataboliche sono generalmente accompagnate da una diminuzione di energia libera, le reazioni anaboliche sono invece di solito accompagnate da un aumento di energia libera; l'anabolismo è un processo « in salita ». Piuttosto che occuparci della modesta fase esoenergetica (in discesa) della reazione, all'altra parte del punto di equilibrio, che presenta la difficoltà della rimozione dei prodotti della reazione per poter procedere, possiamo rinunciare completamente all'equilibrio e semplicemente forzare la reazione « in salita » con una fornitura diretta di energia. In questo caso la reazione può procedere in entrambe le direzioni a seconda che venga fornita energia o no; nella direzione del catabolismo qualora non si fornisca energia, nella direzione dell'anabolismo in caso contrario.

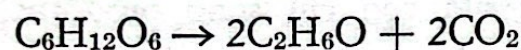
Ma da dove viene questa energia? La sorgente più ovvia può risiedere in un ulteriore catabolismo delle unità strutturali. L'energia prodotta dalla conversione di glucosio in anidride carbonica e acqua è centinaia di volte più grande di quella che si ottiene dall'idrolisi del glicogeno a glucosio (o di quella richiesta per la condensazione del glucosio a glicogeno). Quindi, col catabolismo di una molecola di glucosio si potrebbe avere la condensazione in glicogeno di alcune centinaia di molecole di glucosio. Bisogna, però, chiedersi in quale modo l'energia dei processi catabolici venga raccolta e utilizzata per dare luogo alle reazioni anaboliche. Per rispondere a questa domanda bisogna studiare a fondo il catabolismo. Dobbiamo scoprire che cosa succede alle sostanze alimentari, dopo che le loro unità strutturali sono state assorbite nelle cellule.

Dobbiamo cioè penetrare il mistero del metabolismo intermedio.

Una forma di catabolismo, che interessò molto presto gli scienziati e che servì come punto di partenza nello studio del metabolismo intermedio, fu la fermentazione del glucosio. Da un lato la fermentazione dello zucchero è stata importante per il genere umano fin dalla preistoria, e quindi c'erano fondati motivi d'ordine pratico per approfondire la co-

noscenza. D'altra parte la fermentazione è un fenomeno relativamente semplice da studiare, dal momento che non presenta le complicazioni che si manifestano quando si deve trattare con i tessuti animali.

In seguito alla fermentazione, il glucosio si decompone in alcool etilico e anidride carbonica secondo la reazione:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$$

Osserviamo che in questa reazione ogni molecola di glucosio si decompone in due molecole di alcool etilico e due di anidride carbonica, e non interviene nient'altro.

Questo è molto sorprendente. Infatti, fin da quando Lavoisier aveva dimostrato che la vita animale non era possibile in assenza di ossigeno, si pensava che le reazioni cataboliche dovessero, in qualche modo, coinvolgere l'ossigeno; e questo non era vero nel caso presente. Si poteva allora pensare che altre fossero le reazioni responsabili della fermentazione. Ma le ricerche di Louis Pasteur, nel 1861, mostrarono che la fermentazione agisce in tutti i processi vitali in assenza di ossigeno. Fu *la vie sans air*, « la vita senza aria ».

La decomposizione di glucosio in alcool etilico e anidride carbonica è un esempio di « glicolisi » (che, in greco, significa « scomposizione dello zucchero ») e, per mettere in evidenza il fatto che essa si ha in assenza di aria, è spesso chiamata « glicolisi anaerobica » (anaerobico in greco significa « senza aria »).

In seguito alle nostre esperienze sui combustibili, è naturale associare ogni sviluppo di energia alla combinazione del carbonio contenuto nelle sostanze con l'ossigeno. Ma vi sono altre vie per produrre energia. La decomposizione di una molecola di glucosio in alcool etilico e anidride carbonica libera circa 36 chilocalorie e questa quantità è ancora molto minore di quella che si svilupperebbe in seguito alla completa conversione del glucosio in acqua e anidride carbonica. In quest'ultimo caso si libererebbero 686 chilocalorie; la glicolisi, quindi, produce solo poco più di un ventesimo dell'energia totale disponibile.

Inoltre sembra molto probabile che, nei primi tempi di sviluppo della vita, l'atmosfera fosse priva di ossigeno, così che l'energia necessaria agli organismi si doveva sviluppare attraverso processi simili alla glicolisi. Anche ora, organismi complessi che ordinariamente traggono l'energia di cui necessitano catabolizzando glucosio in acqua e anidride carbonica, con consumo di ossigeno, restano capaci di sfruttare la glicolisi, in circostanze particolari.

Questo è il caso dei tessuti muscolari. All'inizio del ventesimo secolo si scoprì che i muscoli contenevano piccole quantità di acido lattico, un composto con tre atomi di carbonio, la cui formula empirica è $C_3H_6O_3$.

(Precedentemente, questo composto era stato trovato nel latte acido). Si scoprì che quando i muscoli erano sottoposti a sforzi, il loro contenuto di acido lattico aumentava.

Nel 1918 il biochimico tedesco Otto Meyerhof mise in evidenza che l'aumento di acido lattico era sempre accompagnato da una diminuzione del glicogeno immagazzinato nei muscoli. Sembrò chiaro che l'attività muscolare implicasse la trasformazione del glicogeno in glucosio e la conversione di quest'ultimo ad acido lattico. La conversione di glucosio ad acido lattico avviene secondo la reazione:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$$

Anche in questo caso osserviamo che una molecola di glucosio si decompone in due molecole di acido lattico senza l'intervento dell'ossigeno.

Lo stesso processo o qualcosa di simile, deve accadere nel latte che inacidisce, dove certi batteri convertono lo zucchero del latte in lattosio. Le reazioni nei muscoli e nel latte acido hanno risultati differenti da quelli del processo di fermentazione, poiché in quest'ultimo l'acido lattico subisce un'ulteriore decomposizione in alcool etilico e anidride carbonica, secondo le reazioni:

$$C_3H_6O_3 \rightarrow C_2H_6O + CO_2$$

Da un punto di vista energetico, comunque, quest'ultimo processo ha poco interesse, poiché l'energia liberata è insignificante. Si tratta di una « decarbossilazione », cioè di una sottrazione di biossido di carbonio da un dato composto.

Comunque, il fatto che nei muscoli non si abbia quest'ultimo processo è importante, poiché l'alcool è più tossico dell'acido lattico e la sua presenza nelle cellule sarebbe molto più dannosa. Le cellule della fermentazione possono formare alcool senza subire gravi danni dal momento che lo scaricano all'esterno; ma, anche così, esse muoiono quando la concentrazione dell'alcool supera il 18%. Le cellule dei muscoli dovrebbero scaricarlo nel sangue e l'organismo ne verrebbe molto danneggiato. Apparentemente la vita degli esseri pluricellulari si è sviluppata in maniera tale da eliminare lo stadio finale della glicolisi, piuttosto che adattare la chimica dell'organismo alle alte concentrazioni di alcool.

Meyerhof mostrò pure che gli organismi complessi sono in grado di sviluppare processi anaerobici di glicolisi, anche quando possono fare largo uso di ossigeno, e che il lievito e i muscoli hanno gli stessi coenzimi. Questo fece pensare che in entrambi i tipi di cellule si avesse la decomposizione del glucosio attraverso processi simili. Fu allora che si cominciò a capire che i processi del metabolismo di tutti gli organismi erano essenzialmente simili e che le differenze non erano altro che

variazioni sul tema. Tutte le ricerche ulteriori si sono sviluppate sulla base di questa idea.

Ci si rende immediatamente conto di quanto sia importante il fatto che nei muscoli si possa avere la glicolisi del glucosio. I muscoli, in condizioni normali e di riposo, ricavano la loro energia dalla conversione completa del glucosio in anidride carbonica e acqua e per questo processo è necessario l'ossigeno, che viene fornito dal sangue. In tal modo, la rapidità con cui i muscoli possono sviluppare lavoro è limitata dalla rapidità con cui vengono riforniti di ossigeno.

Quando i tessuti muscolari vengono sottoposti a sforzi molto frequenti, il consumo di ossigeno aumenta. Si respira più rapidamente e il cuore accelera le pulsazioni. Tutto questo aumenta la fornitura di ossigeno ai muscoli e, di conseguenza, lo sviluppo di energia. Ma anche alle pulsazioni cardiache e alla velocità di respirazione c'è un limite. Che cosa accade, allora, se si presenta la necessità che i muscoli accelerino la loro attività più di quanto permesso del ritmo cardiaco e dalla respirazione? Si potrebbe pensare che ciò non fosse possibile, ma la capacità che essi hanno di sfruttare la glicolisi anaerobica rende possibile anche questo. Si ha così la possibilità di sviluppare energia senza bisogno di ossigeno. Ma questo processo è poco efficiente, ed è quindi necessaria la decomposizione in acido lattico di diciannove molecole di glucosio per produrre l'energia corrispondente alla decomposizione di una molecola di glucosio in acqua e anidride carbonica. In caso di emergenze comunque è preferibile avere un forte consumo di glucosio, piuttosto che, per risparmiarlo, debbano venir meno le forze.

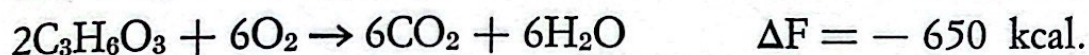
Il processo, d'altra parte, è limitato. In seguito all'attività dei muscoli, l'acido lattico si accumula sempre più e, sebbene non sia tossico come l'alcool, oltre certi limiti non è tollerabile. A riposo i muscoli contengono lo 0,02% di acido lattico. Sotto sforzo, il contenuto può salire allo 0,25%, ma non molto di più.

Tale aumento della concentrazione si manifesta sotto forma di fatica e, ad un certo punto, i muscoli devono interrompere la loro attività perché non possono più accumulare acido lattico.

Che accade, poi, dell'acido lattico visto che, ovviamente, il muscolo torna alla normalità dopo il riposo? Il fisiologo inglese Archibald Vivian Hill mostrò che i muscoli, dopo essersi caricati di acido lattico, durante il riposo consumano ossigeno in quantità superiore al normale. L'ossigeno che ordinariamente avrebbe sviluppato energia combinandosi col glucosio e che era stato messo fuori gioco durante la glicolisi, ora compie il lavoro che non aveva fatto prima. Siamo incorsi in una mancanza di

ossigeno, poiché abbiamo lavorato fino all'esaurimento. Dobbiamo ora fornire ossigeno il più rapidamente possibile per compensarne la mancanza.

La decomposizione dell'acido lattico in acqua e anidride carbonica collabora ad assolvere il compito. Questo processo libera i rimanenti 18/19 dell'energia che si può produrre con la completa combustione del glucosio.

$$2C_3H_6O_3 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta F = -\ 650 \text{ kcal.}$$

L'energia così liberata è molto più grande dell'energia necessaria per la fusione di due molecole di acido lattico in una di glucosio

$$2C_3H_6O_3 \rightarrow C_6H_{12}O_6 \qquad \Delta F = +\ 36 \text{ kcal.}$$

Se l'energia prodotta dal catabolismo dell'acido lattico fosse utilizzata per convertire altro acido lattico in glucosio vedremmo che una molecola di acido lattico catabolizzata sarebbe sufficiente per anabolizzare molte molecole di acido lattico. Anche se quell'energia fosse usata con una efficienza di solo il 50%, la decomposizione di una sola molecola di acido lattico in acqua e anidride carbonica ne permetterebbe la fusione di altre dieci in glucosio.

In effetti, quando alla fine è compensata la mancanza di ossigeno, la maggior parte dell'acido lattico si trova riconvertita in glicogeno, per altro lavoro, mentre il glicogeno perso nel processo, attraverso il catabolismo completo, è sempre sostituito ricavandolo dal glucosio fornito dal sangue. Il catabolismo dell'acido lattico, insieme al processo inverso reso possibile di esso stesso, è un esempio di « reazione accoppiata » (*figura 56*).

La reazione, nel complesso, è accompagnata da una diminuzione di energia libera, nonostante che la fusione di acido lattico in glucosio implichi un aumento di energia libera. E ciò è dovuto al fatto che la decomposizione dell'acido lattico, in acqua e anidride carbonica, implica una diminuzione molto forte di energia libera così che, in totale, si ha sempre una diminuzione, come del resto deve essere, *anche quando si tratta di organismi viventi.*

È molto bello parlare dell'accoppiamento del catabolismo e dell'anabolismo dell'acido lattico, ma come avviene questo? In che maniera l'energia si sposta dal primo processo al secondo?

Il primo accenno di soluzione del problema si ebbe nel 1905. I chimici inglesi Harden e Young (scopritori della zimasi) trovarono in quell'anno che quando il ritmo con cui le cellule della fermentazione producono anidride carbonica cominciava a diminuire, esso poteva essere riportato al valore iniziale con l'aggiunta di fosfati inorganici. (Un esempio di fosfato inorganico è il fosfato acido di potassio KH_2PO_4). Inoltre, a mano a mano che si sviluppava il processo di liberazione dell'anidride

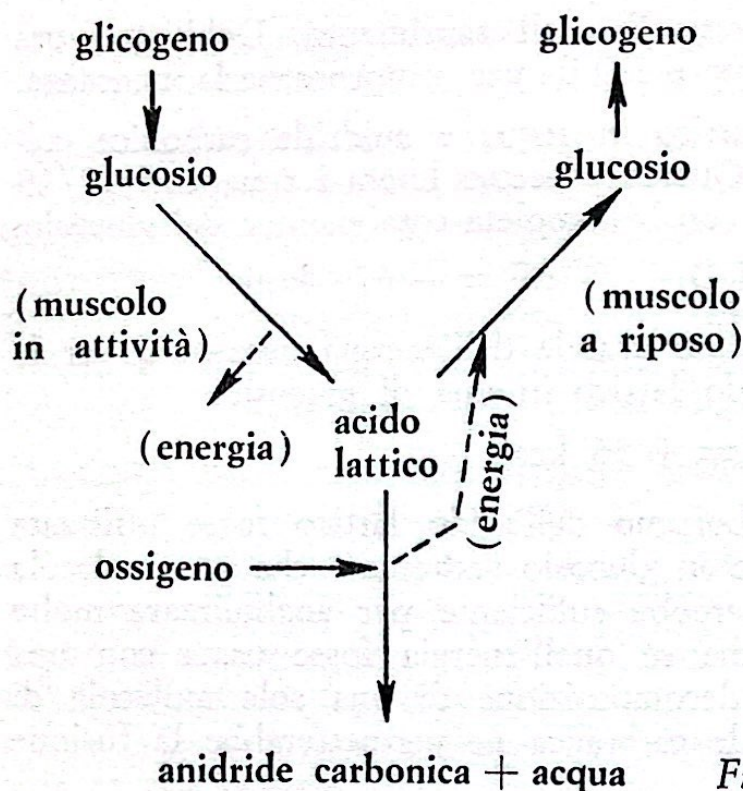



Fig. 56. Acido lattico e muscoli.

carbonica, la quantità di fosfato che rimaneva nella soluzione diminuiva. Harden e Young pensarono che il fosfato diminuisse combinandosi con qualche composto organico. Il fosfato allora non sarebbe stato più in forma ionica e non avrebbe potuto più reagire con il « reagente di prova ». Essi cominciarono ad analizzare la miscela per piccole quantità di tutti i composti organici che potessero contenere gruppi di fosfati, e ne trovarono uno. Il gruppo fosfato fu trovato in una molecola di zucchero, in una sorta di legame caratteristico di quei composti conosciuti in chimica come « esteri ». Di conseguenza fu chiamato « l'estere di Harden-Young ». Col tempo fu determinata l'esatta natura del composto e si vide che si trattava di una molecola di uno zucchero semplice, il fruttosio, a cui erano uniti due gruppi fosfati. Ora questo composto è chiamato « fruttosio difosfato ».

Questo è un esempio di un prodotto intermedio del metabolismo, un composto che si trova, nello schema del metabolismo, tra un punto di partenza ben noto (in questo caso il glucosio) e un punto di arrivo altrettanto chiaro (in questo caso, alcool etilico e anidride carbonica).

La scoperta e l'identificazione di tali prodotti intermedi è fondamentale per comprendere tutti i dettagli del metabolismo all'interno dei tessuti, così che si può ben dire che il 1905 segnò l'inizio degli studi sistematici sul metabolismo intermedio.

Altri fosfati organici furono scoperti poco dopo e, con sorpresa di tutti, risultò chiaro che il gruppo fosfato era intimamente connesso con tutte le fasi del metabolismo. Fino ad allora si sapeva che il gruppo fosfato era presente nelle ossa, come parte della struttura di sostegno del corpo, mentre la sua presenza nei tessuti « morbidi », dove la sua funzione non era compresa, era stata ignorata per lungo tempo. Ora, tuttavia, i fosfati cominciavano ad acquistare un ruolo fondamentale, e perciò è il caso di dedicare ad essi un capitolo a parte.

Capitolo 21

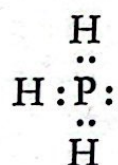
L'importanza dei fosfati

Prima di trattare del ruolo dei fosfati nel metabolismo, dobbiamo parlare del fosforo stesso.

Il fosforo si trova esattamente al disotto dell'azoto nella tavola periodica, così che le strutture atomiche dei due elementi sono molto simili. L'atomo di azoto ha due strati di elettroni, mentre quello di fosforo ne ha tre. Però, in entrambi, l'ultimo strato contiene cinque elettroni.

Elettronicamente il fosforo può essere rappresentato come $\cdot\dot{\underset{\cdot}{P}}:$, rappresentazione analoga a quella che si dà all'azoto.

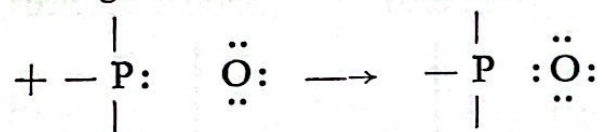
L'atomo di fosforo può, combinandosi con altri atomi, acquistare tre elettroni, in modo da raggiungere la configurazione stabile di otto elettroni nello strato esterno. Così, con l'idrogeno, il fosforo può formare la fosfina (PH_3)

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:P: \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$$

che ha una struttura analoga all'ammoniaca (*capitolo 17*).

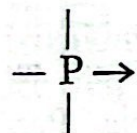
Oltre ai tre elettroni, che condivide con gli altri atomi, il fosforo ha un'altra coppia di elettroni con i quali è nella configurazione stabile di otto. Nel caso della fosfina questi elettroni non sono in comune con alcun altro atomo, ma lo possono essere in altri composti. Questo avverrà con atomi a cui manchino due elettroni per raggiungere il totale di otto; per esempio l'ossigeno, che ha solo sei elettroni nello strato esterno.

Se, per il momento, fissiamo la nostra attenzione sul fosforo e l'ossigeno, possiamo rappresentare gli elettroni che il fosforo ha in comune con gli

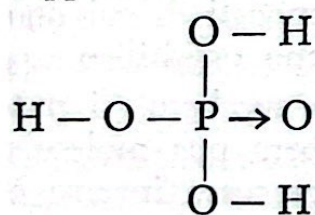
altri atomi con gli usuali simboli dei legami di valenza e considerare solo gli elettroni non comuni. Si avrà:

```
     |      ..             |   ..
+ — P:     O:   —→     — P  :O:
     |      ..             |   ..
```

Come si vede, l'ossigeno ora soddisfa la richiesta di avere otto elettroni, senza che questo rappresenti una perdita per il fosforo che conserva gli elettroni messi in comune con l'ossigeno.

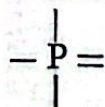
I legami formati da una coppia di elettroni, fornita dallo stesso atomo, sono tanto forti quanto quelli usuali in cui un elettrone viene fornito da un atomo e l'altro elettrone dall'altro atomo. Ad essi si dà il nome speciale di « legami coordinati » e li si rappresenta spesso con una piccola freccia, diretta sempre dall'atomo che fornisce l'elettrone a quello che lo riceve. La situazione di valenza del fosforo è così di tre legami covalenti, più un legame coordinato e l'atomo si può rappresentare così:

```
   |
 — P →
   |
```

Spesso, come nel caso della fosfina, intervengono solo i legami covalenti. Comunque, e in particolare quando c'è l'ossigeno, si ha anche il legame coordinato. (Tutto questo è vero anche per l'atomo di azoto) *.

Il composto più importante del fosforo è l'acido « ortofosforico », più comunemente chiamato acido fosforico (H_3PO_4), in cui tutte e quattro le valenze del fosforo sono legate all'atomo di ossigeno e che si può rappresentare nella forma

```
          O — H
          |
H — O — P → O
          |
          O — H
```

Gli atomi di fosforo che si trovano nei tessuti appartengono a composti dell'acido fosforico. L'acido fosforico si ionizza, perdendo prima uno ione idrogeno (H^+) e lasciando uno « ione fosfato primario » ($H_2PO_4^-$) con una carica negativa, poi perdendo un secondo e un terzo ione di

* Poiché l'ossigeno ha valenza due, il legame coordinato veniva considerato doppio

```
   |
 — P =
   |
```

prima che si fosse compresa in pieno la struttura elettronica. Fu questo che portò a pensare che il fosforo e l'azoto avessero valenza cinque.

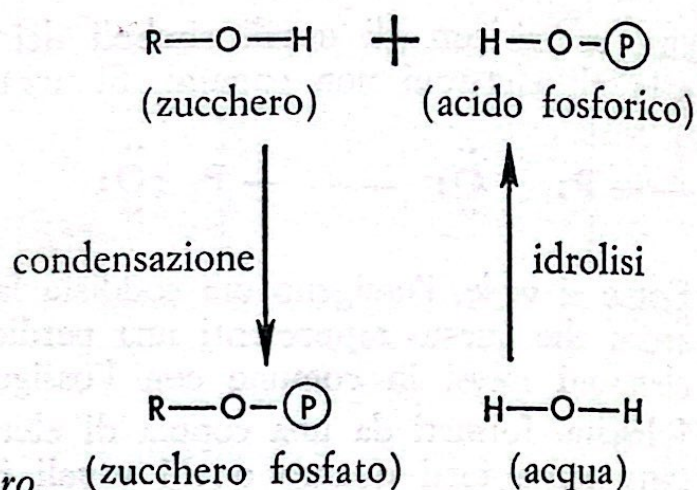



Fig. 57. Acido fosforico e zucchero.

idrogeno, e lasciando via via uno ione fosfato secondario ($HPO_4^=$) e uno ione fosfato terziario ($PO_4^{\equiv}$). I primi due di questi ioni si trovano nelle ossa o nei tessuti.

Inoltre l'acido fosforico, o gli ioni da esso derivati, possono combinarsi con altri composti. In tale combinazione sono interessati uno o più dei gruppi ossidrilici (gruppi idrogeno-ossigeno) presenti nella molecola. Possiamo occuparci solo di questa parte della molecola indicando estesamente il gruppo ossidrilico e il resto sinteticamente con Ⓟ. La formula abbreviata dell'acido fosforico è allora H — O — Ⓟ.

Nelle reazioni, l'acido fosforico, o i suoi ioni, si possono combinare con i gruppi ossidrilici di un altro composto. Tale composto si può scrivere genericamente R — O — H, dove R rappresenta un gruppo contenente carbonio (R significa « radicale »). Così R — O — H può rappresentare un alcool, o uno zucchero, o anche altri composti di cui non abbiamo parlato; comunque un composto con un gruppo ossidrilico.

La reazione dell'acido fosforico, per esempio con uno zucchero, si può rappresentare come in figura 57. Nella reazione si libera una molecola d'acqua, per cui si ha una condensazione, mentre il processo inverso è una idrolisi.

Come al solito è l'idrolisi che rappresenta una diminuzione di energia libera, sicché il punto di equilibrio della reazione è spostato nella direzione dello zucchero e dell'acido fosforico.

L'energia libera che si sviluppa nell'idrolisi dello zucchero fosfato (di cui un esempio è l'estere di Harden-Young, ricordato alla fine del capitolo precedente) varia da 2 a 4 chilocalorie per mole, e dipende dalla struttura del particolare tipo di zucchero fosfato. Questo significa che nell'idrolisi del legame di tipo estere di uno zucchero fosfato si sviluppa circa la stessa energia libera dell'idrolisi di un legame peptidico di una molecole di proteina.

H—O—Ⓟ—O—H + H—O—Ⓟ—O—H

↓

H—O—Ⓟ—O—Ⓟ—O—H + H—O—H

acido pirofosforico

H—O—Ⓟ—O—H + H—O—Ⓟ—O—H + H—O—Ⓟ—O—H

↓

H—O—Ⓟ—O—Ⓟ—O—Ⓟ—O—H + H—O—H + H—O—H

acido trifosforico

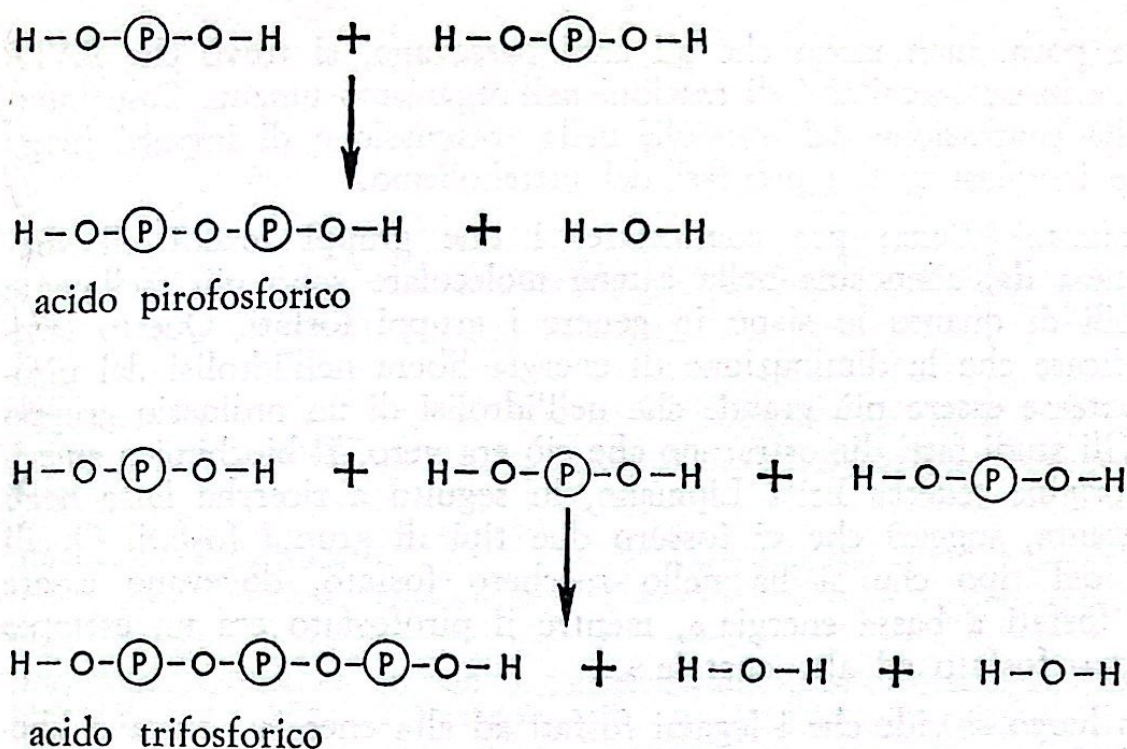



Fig. 58. Il legame pirofosfato.

Naturalmente per formare l'estere per condensazione dello zucchero e dell'acido fosforico sono necessarie da 2 a 4 chilocalorie per mole. Di conseguenza la formazione di un legame di tipo estere richiede circa la stessa quantità di energia necessaria per formare un legame peptidico.
Poiché l'acido fosforico possiede un gruppo ossidrilico, due molecole di acido fosforico possono condensare l'una con l'altra. Il composto risultante contiene la combinazione atomica — O — Ⓟ, detta « legame pirofosfato » (*figura 58*).
Gli acidi condensati, rappresentati in figura 58, sarebbero rimasti nel campo di interesse della chimica inorganica se nel 1929 un biochimico tedesco, K. Lohmann, non avesse isolato da un muscolo una sostanza che si rivelò come prodotto di condensazione di un acido trifosforico con un composto organico, chiamato « adenosina », che (già si sapeva) fa parte di certi composti chiamati acidi nucleici *. Il prodotto di condensazione si chiama « adenosin-trifosfato » e il suo simbolo è ATP *.

* Gli acidi nucleici non hanno molta importanza negli scambi energetici della vita e di conseguenza non entrano se non occasionalmente nello schema di questo libro. Essi, nondimeno, sono le sostanze più importanti nei tessuti viventi e, volendo usare termini piuttosto teatrali, si potrebbero identificare con la vita stessa. Essi controllano, per esempio, i processi di sintesi di specifiche proteine, accompagnati da diminuzione dell'entropia. Una discussione su questi problemi si può trovare nella terza parte del mio libro « The Wellsprings of Life » (Abelard-Schuman, 1960).

A poco a poco, man mano che gli anni passavano, si trovò che l'ATP interveniva in numerosi tipi di reazioni nell'organismo umano. Esso interviene nella contrazione dei muscoli, nella trasmissione di impulsi lungo i nervi, e in quasi tutti i processi del metabolismo.

Perché questo? Bene; per cominciare, i due gruppi fosfati all'estremità lontana dall'adenosina nella catena molecolare sono più facilmente idrolizzabili di quanto lo siano in genere i gruppi fosfati. Questo sembrava indicare che la diminuzione di energia libera nell'idrolisi del pirofosfato potesse essere più grande che nell'idrolisi di un ordinario gruppo fosfato. Gli studi fatti dimostrarono che ciò era vero. Il biochimico americano di origine tedesca Fritz Lipmann, in seguito a ricerche fatte negli anni quaranta, suggerì che vi fossero due tipi di gruppi fosfati. Quelli ordinari, del tipo che si ha nello zucchero fosfato, dovevano essere « gruppi fosfati a bassa energia », mentre il pirofosfato era un esempio di « gruppo fosfato ad alta energia ».

In primo luogo si vide che i legami fosfati ad alta energia potevano liberare, nell'idrolisi, da 11 a 16 chilocalorie per mole, contro le 2-4 chilocalorie per mole degli ordinari legami fosfati. Questo sembrava indicare una netta separazione fra le due varietà. I lavori successivi però, mostrarono che ciò non era del tutto esatto. La diminuzione di energia libera nell'idrolisi dei legami fosfati ad alta energia, ottenuta fra il 1950 e il 1960, varia da 5 a 10 chilocalorie, con un valore medio di circa 8, mentre alcuni gruppi fosfati supposti a bassa energia hanno mostrato variazioni di energia libera anche fino a 6 chilocalorie per mole. Di conseguenza non c'è nessuna distinzione netta fra i due tipi di legami.

Si può allora concludere che vi è un tipo di gruppo fosfato che, per idrolisi, libera circa 8 chilocalorie per mole e un altro tipo che, per idrolisi, ne libera circa 4. Sebbene la distinzione non sia netta come si era pensato in un primo tempo, e sebbene alcuni biochimici non siano neppure disposti a farla, io penso sia ancora giusto parlare di gruppi fosfati ad alta e bassa energia.

Molti biochimici scrivono con simboli diversi i due tipi. Un gruppo fosfato a bassa energia si scrive nella forma solita, R — O — Ⓟ, mentre uno ad alta energia si indica con: ∼. Così, se rappresentiamo l'adenosina presente nell'ATP con A, questo composto si rappresenta con A — O — Ⓟ — O ∼ Ⓟ — O ∼ Ⓟ.

I due ultimi sono legami pirofosfati ad alta energia. Se uno dei due si

* Una trattazione generale dei problemi connessi con la struttura e la funzione degli acidi nucleici si può trovare nel libro di J. Watson *Biologia molecolare del gene*, Zanichelli, Bologna, 1967 (*N.d.R.*).

$$R-C(=O)-O-H + H-O-Ⓟ \longrightarrow R-C(=O)-O\sim Ⓟ + H-O-H$$

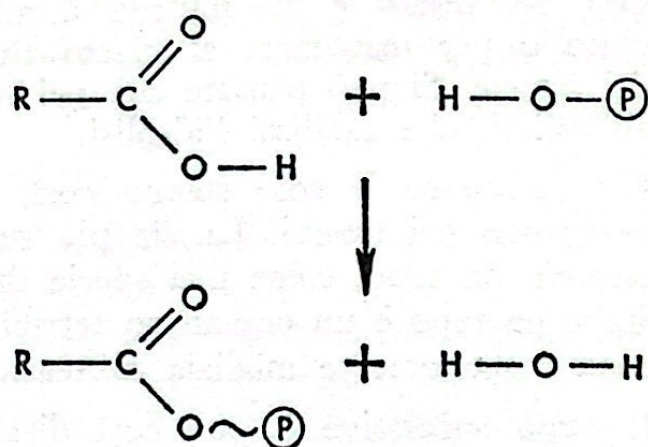
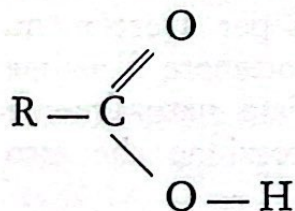



Fig. 59. Acilfosfato. acil-fosfato

idrolizza, il residuo prende il nome di adenosin-difosfato o ADP, la cui formula è A — O — Ⓟ — O ~ Ⓟ. Se si idrolizza anche l'altro gruppo, rimane l'adenosin-monofosfato o AMP (chiamato anche acido adenilico) la cui formula è A — O — Ⓟ. A questo punto rimane solo un gruppo fosfato a bassa energia. Anch'esso si può idrolizzare e ciò che rimane è la semplice adenosina. Questo terzo processo di idrolisi, però, fornisce solo metà dell'energia dei primi due.

Vi sono molti tipi di legami fosfati ad alta energia, oltre ai pirofosfati. Consideriamo un acido organico (che si può rappresentare in generale con una formula del tipo

$$R-C(=O)-O-H$$

dove R rappresenta un gruppo contenente carbonio e il gruppo COOH è il « gruppo carbossilico », già visto molte altre volte). Se l'acido fosforico condensa con l'ossidrile del gruppo carbossilico ne risulta un « acilfosfato », con un legame fosfato ad alta energia (*figura 59*).

Ora consideriamo il ruolo dei legami ad alta energia e, a questo scopo, torniamo al glicogeno. Il glicogeno che si trova nel fegato degli animali e nei muscoli non è molto simile, ad un esame dettagliato, all'amido che si trova nelle piante, ma entrambi si formano per condensazione delle molecole di glucosio, con eliminazione di acqua. Durante la digestione l'amilasi idrolizza i legami fra i vari gruppi di glucosio e, con l'aggiunta di molecole di acqua produce catene sempre più piccole che infine possono ridursi al glucosio stesso.

Ora, nel fegato e nei muscoli è necessario convertire il glicogeno in glucosio per mantenere al giusto livello la concentrazione di glucosio del sangue. Si può pensare che nei tessuti ci sia qualche enzima, simile all'amilasi, che catalizzi l'idrolisi.

Per vedere se le cose stanno così, bisogna esaminare le reazioni che avvengono nei tessuti. La via più semplice è di usare un animale, per esempio un topo, come una specie di provetta vivente. Sfortunatamente anche un topo è un organismo terribilmente complicato e in esso avvengono costantemente migliaia di reazioni.

Il passo successivo è, per così dire, di « semplificare il topo », uccidendolo e usando piccoli pezzetti del suo fegato. Questi frammenti di tessuti contengono enzimi ancora attivi (se sono ottenuti propriamente e usati in fretta) e possono essere introdotti in soluzioni contenenti varie sostanze chimiche. Gli enzimi sono così specifici che se un particolare tessuto catalizza una certa reazione in provetta, si può essere certi che esso catalizzerà quella reazione, o una molto simile, nell'organismo intatto.

Se è necessario accelerare il processo, si può spappolare il tessuto, ottenendo un « omogenato », e mescolarlo con il substrato. Non è allora necessario aspettare che il substrato diffonda nelle cellule; tutti gli enzimi sono stati privati della membrana di protezione in seguito al processo subìto e le loro proprietà catalitiche entrano in azione rapidamente.

Gli omogenati contengono un gran numero di differenti enzimi e, di solito, si ha interesse a ridurre tale numero; questo sia per avere meno reazioni laterali che fanno confusione, sia per poter ottenere l'enzima desiderato in concentrazione maggiore di quella che esiste naturalmente nel corpo, così da poter studiare più agevolmente la reazione che esso catalizza.

Questo si fa sottoponendo l'omogenato ai processi noti per separare un enzima da un altro. Immergendolo in certe soluzioni, si possono decomporre certe proteine e altre no. Filtrando il miscuglio, si otterrà infine una soluzione contenente solo gli enzimi solubili: un « estratto tissulare ». L'estratto può essere soggetto a variazioni in acidità o in concentrazione di certi ioni o sottoposto a certi solventi organici a basse temperature. Ciascuna di queste condizioni precipiterà qualche enzima e ne lascerà altri in soluzione. Con sufficiente perseveranza e fortuna, si può anche ottenere una soluzione di un solo enzima in uno stato relativamente puro.

Fu lavorando con estratto tissulare, per esempio, che un americano di origine ceca e la moglie, Carl F. Cori e Gerty Cori, poterono mostrare

—G—O—G—O—G—O— glicogeno

Ⓟ—O—H + Ⓟ—O—H + Ⓟ—O—H + Ⓟ—O—H acido fosforico

G—O, O—H, Ⓟ + G—O, O—H, Ⓟ + G—O, O—H, Ⓟ glucosio-1-fosfato

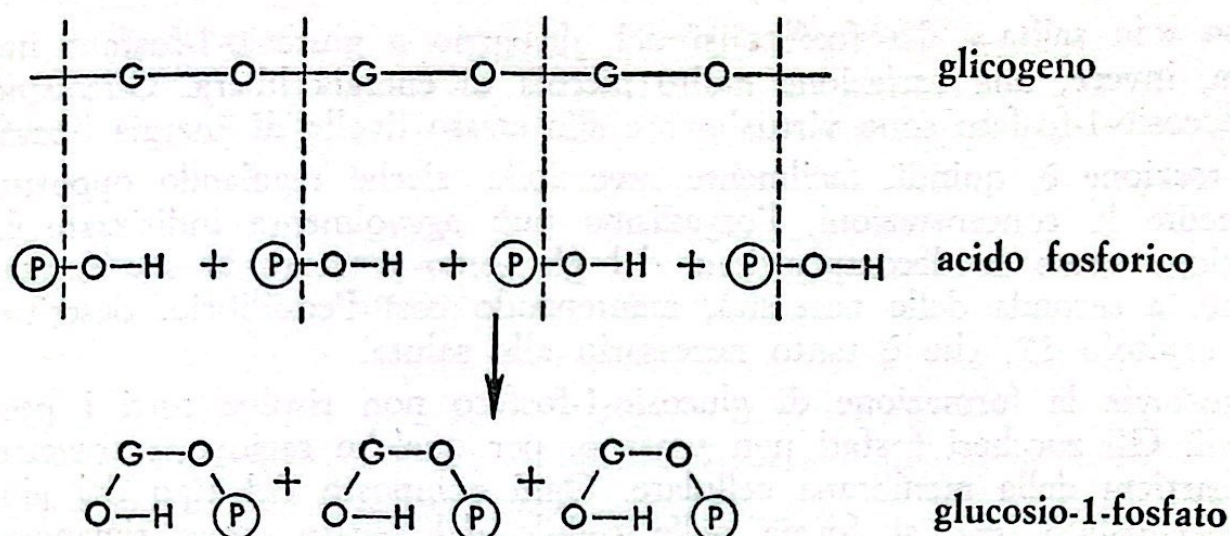



Fig. 60. La fosforolisi del glicogeno.

che la decomposizione del glicogeno nei tessuti *non* è dovuta all'idrolisi e *non* è catalizzata dall'amilasi.

Essi trovarono, nel 1935, che, se mescolavano estratto di muscolo con glicogeno, quest'ultimo non si decomponeva, a meno che non si aggiungessero ioni fosfato. Pensarono, allora, che il prodotto di decomposizione avrebbe incorporato lo ione fosfato e, sicuri di questo, riuscirono finalmente a isolare uno zucchero fosfato (ma *non* glucosio). Nel 1937 mostrarono che questo zucchero fosfato, inizialmente chiamato « estere di Cori », era il « glucosio-1-fosfato » (i sei atomi di carbonio della molecola di glucosio sono numerati da 1 a 6, secondo una convenzione internazionale e il glucosio-1-fosfato è una molecola nella quale il gruppo fosfato è legato al carbonio-1).

Così il glicogeno, presente nell'organismo, non è idrolizzato, ma si decompone in seguito all'azione dell'acido fosforico. Quanto è stato detto viene riassunto nella figura 60. Indichiamo con G una molecola di glucosio, così che il glicogeno diventa una catena di G, legati da atomi di ossigeno.

Le lunghe catene di glicogeno vengono decomposte in singole unità di zucchero con l'aggiunta di gruppi fosfati. Se si fossero aggiunte molecole di acqua, la reazione sarebbe stata una idrolisi. Poiché interviene invece l'acido fosforico, la reazione fu chiamata « fosforolisi » (*figura 60*). Il glicogeno viene così fosforilizzato nei tessuti e dà luogo a glucosio--1-fosfato.

La differenza fra i due processi è una questione di energia libera. L'idrolisi del glicogeno a glucosio comporta una notevole perdita di energia libera. Per riottenere glicogeno dal glucosio, con un processo di condensazione diretta, sarebbe necessario fornirne altrettanta forzando il pro-

cesso « in salita ». La fosforolisi del glicogeno a glucosio-1-fosfato implica, invece, una variazione molto piccola di energia libera. Glicogeno e glucosio-1-fosfato sono virtualmente allo stesso livello di energia libera.

La reazione è, quindi, facilmente reversibile, sicché regolando opportunamente le concentrazioni, l'organismo può agevolmente indirizzare la reazione verso la decomposizione del glicogeno o verso la sua formazione, a seconda delle necessità, mantenendo così l'equilibrio, descritto nel capitolo 19, che è tanto necessario alla salute.

E tuttavia la formazione di glucosio-1-fosfato non risolve tutti i problemi. Gli zuccheri fosfati non passano, per qualche ragione, attraverso la barriera della membrana cellulare. Ogni composto del tipo del glucosio-1-fosfato, che si forma nelle cellule del fegato, deve rimanervi finché, e a meno che, non perda il gruppo fosfato.

È per questa ragione che durante la digestione si deve formare proprio glucosio, poiché solo il glucosio può attraversare le membrane dell'intestino ed entrare nelle cellule del corpo; il glucosio-1-fosfato non può. Ancora, solo il glucosio può essere presente nel sangue, poiché solo il glucosio, e non il glucosio-1-fosfato, può diffondere nelle cellule del corpo e servire come alimento. Quindi è il glucosio, e non il glucosio-1-fosfato, che le cellule del fegato devono fornire al sangue.

Questo è possibile. Si è trovato, nelle cellule del fegato, un enzima che catalizza la conversione di glucosio-1-fosfato a glucosio-6-fosfato (il gruppo fosfato si sposta dal carbonio-1 al carbonio-6, senza scambio di energia). Esiste, poi, un secondo enzima che idrolizza il gruppo fosfato, liberando il glucosio, che può allora passare attraverso la membrana delle cellule e andare nel sangue.

Ma non possiamo tralasciare le condizioni energetiche. Nel passaggio dal glucosio-6-fosfato al glucosio si ha una diminuzione di energia libera. Il passaggio da glicogeno a glucosio implica complessivamente la stessa diminuzione di energia libera, sia che avvenga direttamente, sia passando attraverso un paio di zuccheri fosfati. Ci troviamo, allora, su di una strada sbagliata, come prima? L'organismo deve trovare energia per formare glucosio-fosfati dal glucosio prima di poter procedere alla formazione di glicogeno. Non potrebbe allo stesso modo trovare l'energia per formare il glicogeno direttamente?

Apparentemente non è possibile. Nel formare il glicogeno, l'organismo deve affrontare due gravi problemi. Deve formare una grossa e complicata molecola, partendo da una struttura semplice, e deve, inoltre, trovare l'energia per legare ciascuna di queste unità strutturali semplici e vi sono migliaia di tali unità in ogni molecola di glicogeno. Se l'organismo dovesse convertire il glucosio direttamente in glicogeno, dovrebbe risolvere simultaneamente entrambi i problemi e manifestamente non

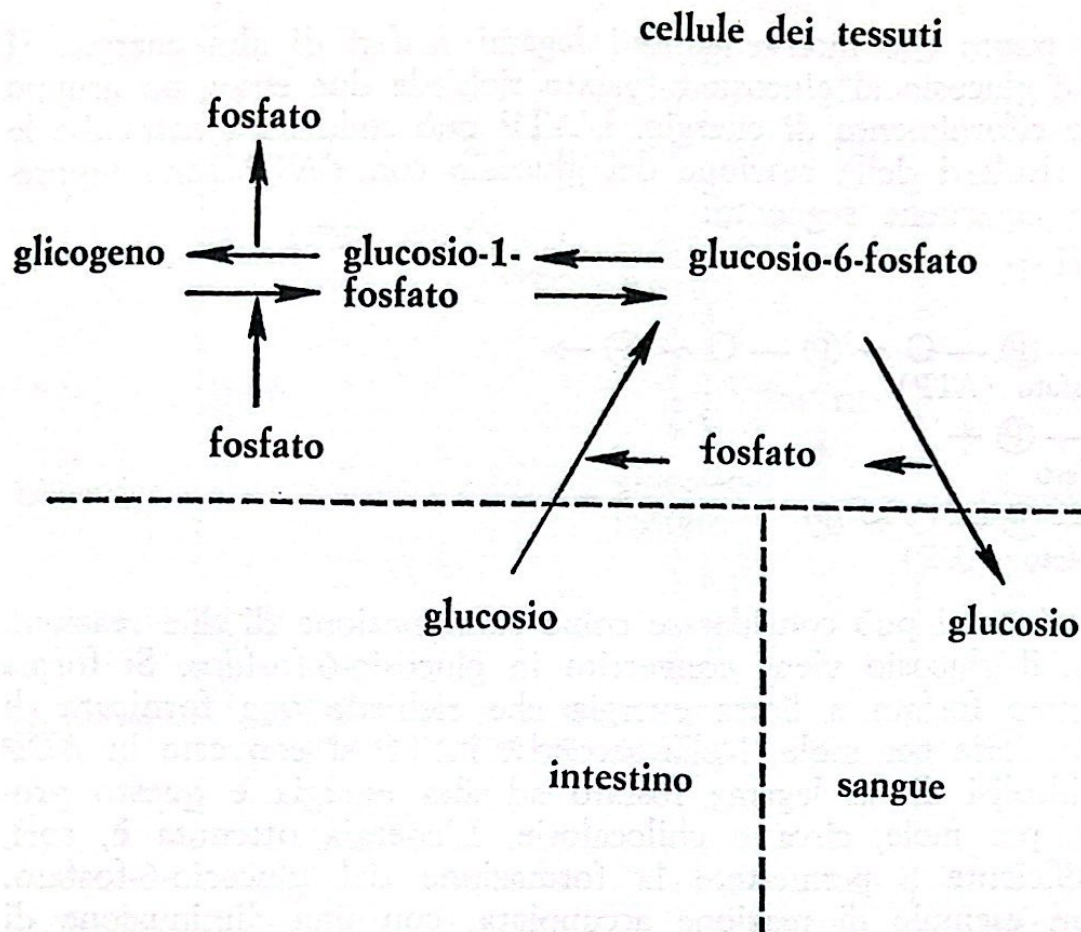



Fig. 61. Il legame glcogeno-glucosio.

potrebbe farlo. O, almeno, non l'ha fatto. In realtà in nessun campione di tessuto vivente il glucosio viene convertito in glicogeno direttamente. Se, invece, esso si trasforma in un primo tempo in glucosio-6-fosfato, è vero che deve essere fornita l'energia necessaria, però si tratta di convertire un composto semplice in un altro composto altrettanto semplice. Il primo problema viene affrontato e risolto singolarmente, senza la complicazione di dover formare una molecola gigante. Poi, dopo che si è formato il glucosio fosfato, questo può essere organizzato in una molecola gigante senza che sia necessaria alcuna sorgente speciale di energia. Così un duplice problema è ricondotto a due problemi singoli, che l'organismo può risolvere.

Il processo glicogeno-glucosio, così come è stato descritto, è mostrato schematicamente nella figura 61.

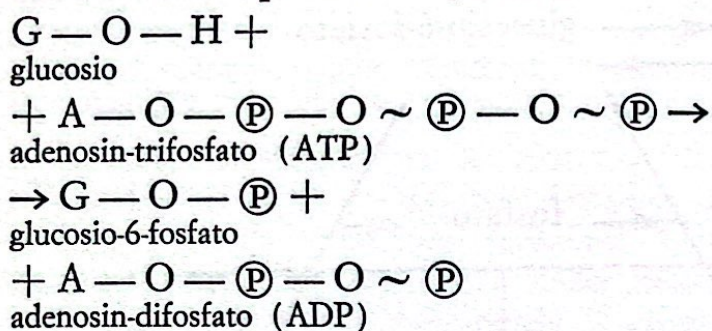
Il secondo problema è il seguente: poiché, prima o poi, l'organismo deve ricevere energia per formare il glicogeno, a partire dal glucosio, da dove riceve tale energia, che gli è necessaria? In altre parole, riferendoci alla figura 51, in quale maniera si ha la conversione del glucosio a glucosio-6-fosfato?

È a questo punto che intervengono i legami fosfati di alta energia. Il passaggio dal glucosio al glucosio-6-fosfato richiede due cose: un gruppo fosfato e un rifornimento di energia. L'ATP può soddisfare entrambe le richieste. I risultati della reazione del glucosio con l'ATP sono rappresentati dalla equazione seguente:

G — O — H +
glucosio

+ A — O — Ⓟ — O ~ Ⓟ — O ~ Ⓟ →
adenosin-trifosfato (ATP)

→ G — O — Ⓟ +
glucosio-6-fosfato

+ A — O — Ⓟ — O ~ Ⓟ
adenosin-difosfato (ADP)

Questa equazione si può considerare come combinazione di due reazioni. Nella prima, il glucosio viene convertito in glucosio-6-fosfato. Si forma così un legame fosfato a bassa energia che richiede una fornitura di circa 4 chilocalorie per mole. Nella seconda, l'ATP si converte in ADP mediante l'idrolisi di un legame fosfato ad alta energia e questo processo libera, per mole, circa 8 chilocalorie. L'energia ottenuta è, così, più che sufficiente a permettere la formazione del glucosio-6-fosfato. Questo è un esempio di reazione accoppiata, con una diminuzione di energia libera da una parte, maggiore dell'aumento di energia libera dall'altra, sicché, in totale si ha, come deve avvenire, una diminuzione (semplicemente, non si può scavalcare il secondo principio della termodinamica).

Fino a poco tempo fa si riteneva che l'ATP fosse « la riserva di energia dell'organismo », in altre parole, se dovevano avvenire reazioni con assorbimento di energia, l'ATP ne era la sorgente. I metodi moderni di analisi dei tessuti hanno invece rivelato l'esistenza di altri trifosfati e ora si può supporre che le differenti reazioni abbiano ciascuna una propria sorgente di energia. Il principio, comunque, rimane lo stesso e ciò che è stato detto per l'ATP vale anche per i suoi « cugini ».

Il fruttosio e il galattosio, gli altri due zuccheri semplici assorbiti dall'organismo, subiscono essi pure delle trasformazioni in seguito all'azione dell'ATP (e anche dall'azione di enzimi specifici che differiscono da quelli che intervengono nelle trasformazioni del glucosio). Il fruttosio-1-fosfato e il galattosio-1-fosfato vengono ridotti a glucosio-1-fosfato attraverso reazioni che non richiedono praticamente energia e poi si trasformano in glicogeno (e, attraverso le reazioni inverse, possono formarsi dal glicogeno).

Il processo di formazione del glicogeno come descritto sopra, a partire dagli zuccheri semplici, si chiama « glicogenesi ». La decomposizione del

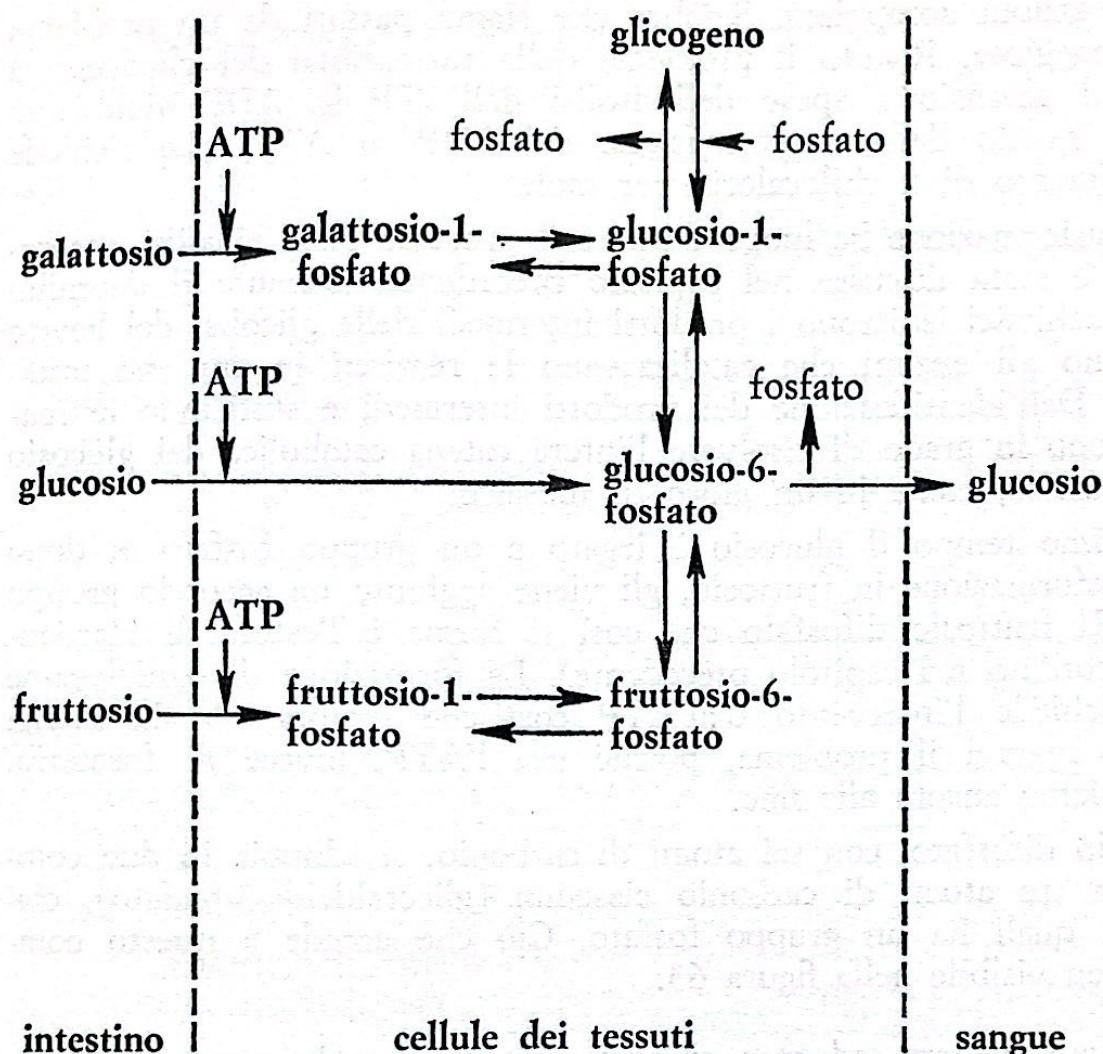



Fig. 62. ATP e glicogeno.

glicogeno a zuccheri semplici si chiama « glicogenolisi ». La figura 62 presenta lo schema del processo.

Ma non bisogna credere che il rifornimento di energia da parte dell'ATP, e di molecole simili, sia la risposta finale ad ogni problema. L'organismo contiene solo piccolissime quantità di ATP. Che cosa accade, allora, quando esse vengono esaurite?

Evidentemente di esse non può essere fatto un uso troppo grande, poiché, se così fosse, l'anabolismo cesserebbe e la vita sarebbe impossibile; tanto impossibile per la lucertola quanto lo è per i sassi. Poiché la vita continua, bisogna che la riserva di energia si rigeneri a mano a mano che viene utilizzata.

Questo significa che l'organismo deve riuscire a costruire, in qualche maniera, le molecole di ATP da quelle di ADP con la stessa rapidità con cui le molecole di ATP si trasformano in ADP, attraverso una mi-

riade di reazioni accoppiate. Sembra che siamo passati da un problema ad uno maggiore. Risolto il problema della formazione del glicogeno a partire dal glucosio a spese dell'idrolisi dell'ATP in ADP, dobbiamo affrontare quello della trasformazione dell'ADP in ATP, che richiede un rifornimento di 8 chilocalorie per mole.

Questa trasformazione ha luogo durante il processo della glicolisi anaerobica, che è stata discussa nel capitolo precedente. Durante il decennio 1930 i biochimici isolarono i prodotti intermedi della glicolisi del lievito e trovarono gli enzimi che catalizzavano le reazioni in cui essi intervenivano. Dall'identificazione dei prodotti intermedi e studiando le reazioni, furono in grado di risolvere l'intera catena catabolica dal glucosio all'acido lattico, come in un gioco di mosaico.

In un primo tempo il glucosio è legato a un gruppo fosfato e, dopo la sua trasformazione in fruttosio, gli viene aggiunto un secondo gruppo fosfato. (Il fruttosio difosfato che così si forma è l'estere di Harden-Young ricordato nel capitolo precedente). La formazione di ogni legame fosfato richiede l'intervento dell'ATP così che sembra che la catena glicolitica aggravi il problema, poiché usa l'ATP, invece di formarlo. Ma non siamo ancora alla fine.

Il fruttosio difosfato, con sei atomi di carbonio, si sdoppia in due composti, con tre atomi di carbonio ciascuno (gliceraldeide-3-fosfato), ciascuno dei quali ha un gruppo fosfato. Ciò che accade a questo composto è ben visibile nella figura 63.

Come si può vedere, ad esso si aggiunge un secondo gruppo fosfato, ma non attraverso l'ordinario processo di condensazione. Infatti non si liberano i componenti dell'acqua, ma idrogeno. Tale processo si chiama « deidrogenazione ». (Quest'idrogeno *non* si libera come gas, sebbene nell'equazione sia stato scritto semplicemente 2H. Il processo è piuttosto complicato e sarà discusso più avanti).

Il risultato della deidrogenazione è la formazione di un acilfosfato che, come è stato detto precedentemente, è un composto di alta energia. Ma da dove viene l'energia necessaria per la sua formazione? Dalla perdita dei due atomi di idrogeno. La deidrogenazione implica una diminuzione di energia libera da 35 a 70 chilocalorie per mole che è molto superiore alle 8 chilocalorie richieste per la formazione di un legame di alta energia. (In condizioni strettamente anaerobiche, comunque, questo non rappresenta uno spreco, come può sembrare, poiché i due atomi di idrogeno vengono restituiti con il loro eccesso di energia, in uno stadio successivo).

Più avanti nella catena, si ha la formazione di un secondo legame ad alta energia, attraverso una reazione meno energetica della deidrogena-

Ⓟ—O—H + H—C(=O)—CH(OH)—CH₂—O—Ⓟ

acido fosforico gliceraldeide-3-fosfato

↓

Ⓟ∽O—C(=O)—CH(OH)—CH₂—O—Ⓟ + 2H

acido-1,3-difosfoglicerico
(un acilfosfato)

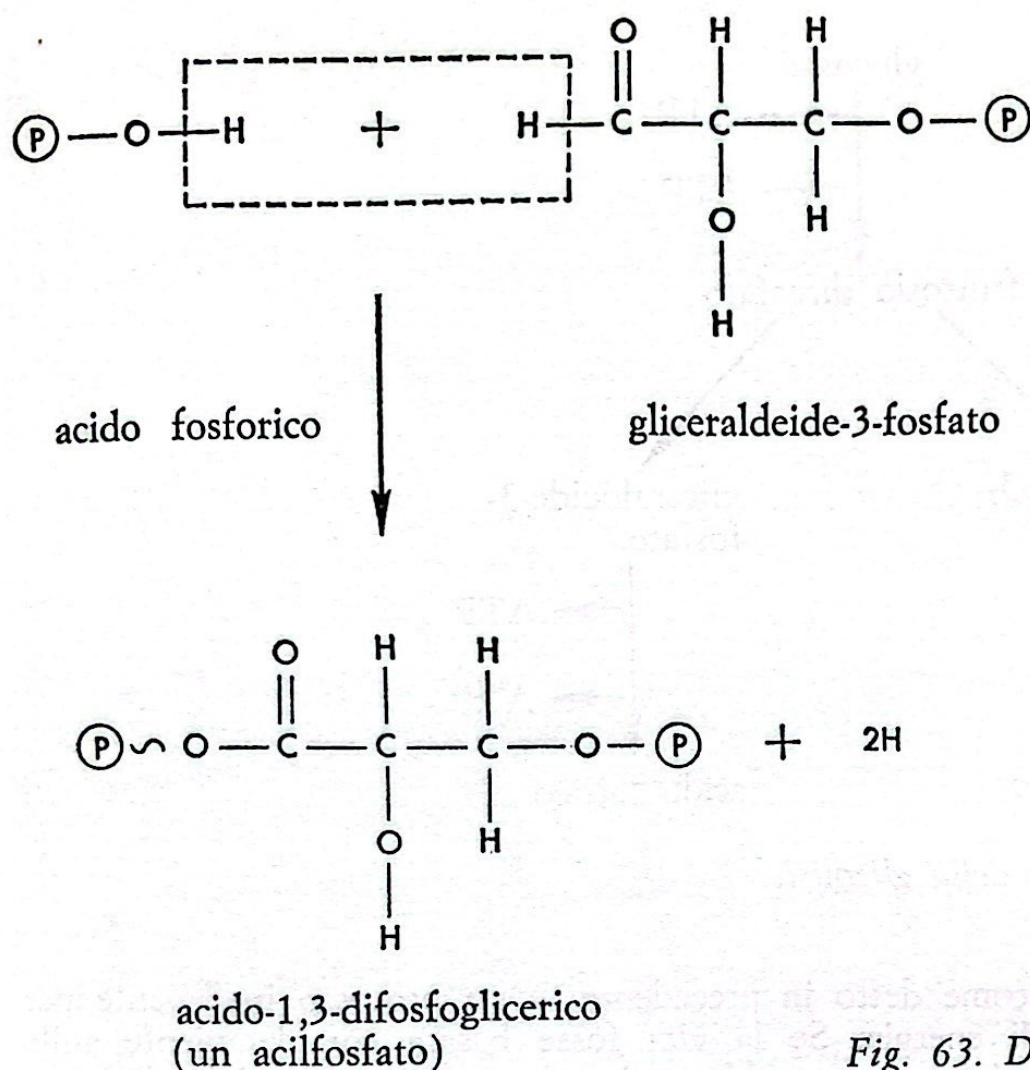



Fig. 63. Deidrogenazione.

zione, ma tuttavia sufficiente per la conversione di un fosfato a massa energia in uno ad alta energia.

Ogni composto contenente un legame fosfato ad alta energia (per esempio, l'acido 1,3-difosfoglicerico) può reagire con l'ADP e cedergli il gruppo fosfato, formando così l'ATP, senza nessuna richiesta di energia. Di conseguenza la formazione di un gruppo fosfato ad alta energia è equivalente alla formazione di una molecola di ATP.

Possiamo, così, riassumere: nella glicolisi anaerobica ogni molecola di glucosio, convertendosi in acido lattico, richiede l'intervento di due molecole di ATP. Il glucosio, però, dà luogo a due composti con tre atomi di carbonio, ciascuno dei quali fornisce due molecole di ATP all'organismo durante la trasformazione in acido lattico.

I sei atomi di carbonio del glucosio, quindi, fanno uso di due molecole di ATP e ne formano quattro, con una produzione totale di due molecole di ATP (*figura 64*), le quali possono essere usate nelle reazioni accoppiate e rendere possibile l'anabolismo.

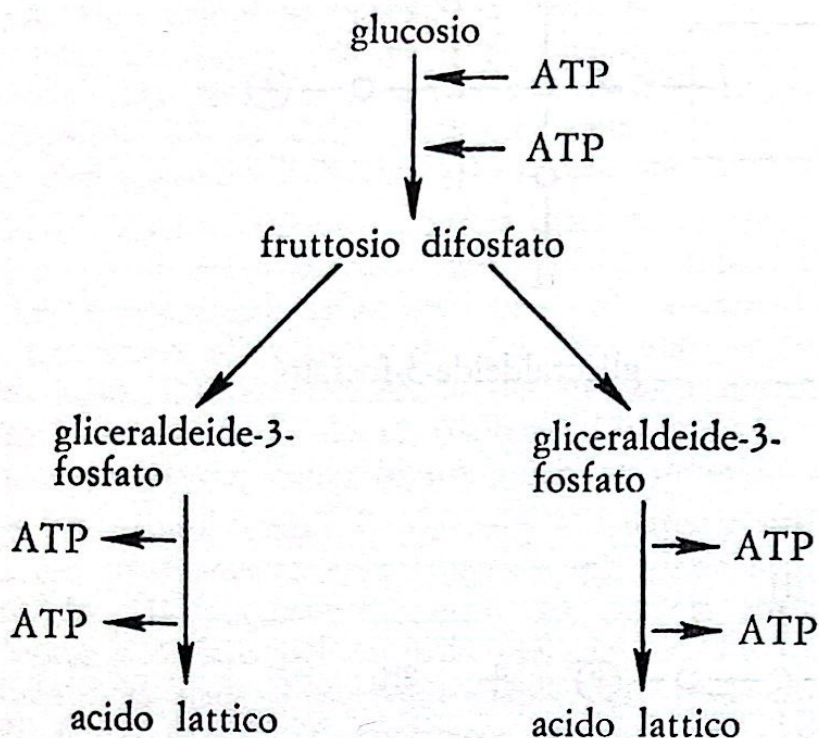



Fig. 64. Schema della glicolisi.

Ma la glicolisi, come detto in precedenza, è un processo inefficiente per la produzione di energia. Se la vita fosse basata completamente sulla glicolisi gli esseri viventi sarebbero inerti tanto quanto le cellule di lievito. Bisogna quindi rivolgersi ai processi in cui interviene l'ossigeno.

Capitolo 22

Il trasferimento degli elettroni

La parte principale dell'energia prodotta nel metabolismo si ottiene da reazioni che in ultima analisi coinvolgono l'ossigeno atmosferico. Per poter parlare di queste reazioni, comunque, bisogna prima discutere di alcuni argomenti preliminari.

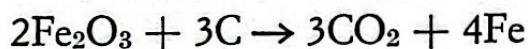
Quando si parla di un oggetto infiammabile che brucia, si usa la parola « combustione » che deriva da un verbo latino che significa « bruciare ». Non appena Lavoisier scoprì che la combustione del legno implicava la combinazione dei suoi componenti con l'ossigeno, suggerì per questo processo il termine più adatto di « ossidazione ».

Tale parola non è soltanto più adatta del termine combustione, ma ha anche un significato più generale. La lenta combinazione di un metallo con l'ossigeno forma un « ossido » come Lavoisier mostrò e, sebbene non si possa parlare di combustione, si tratta però di una ossidazione.

In altre parole, con ossidazione si intende ogni combinazione con l'ossigeno gassoso, accompagnata da fiamma o no. L'ossigeno, producendo le ossidazioni, è un esempio di « agente ossidante ». (Può sembrare una tautologia parlare dell'ossigeno come agente ossidante, ma spiegheremo più avanti che non è la sola sostanza che può produrre ossidazioni).

D'altra parte diventò abituale parlare di un minerale « ridotto » a metallo. « Ridotto » deriva da una parola latina che significa « portato indietro » e se, per esempio, si osserva il ferro che si trasforma in ruggine (e i più comuni minerali di ferro sono forme di ruggini compatte con una durezza simile a quella della roccia) è naturale pensare che si possa ricondurre la ruggine a ferro. Capita spesso di dover lavorare con un minerale costituito di ossido di un metallo e per ottenere il metallo è necessario eliminare l'ossigeno. Così, se si scalda un minerale

di ferro con carbone, gli atomi di carbonio si cambinano con quelli di ossigeno del minerale liberando ferro metallico:

$$2Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 3CO_2 + 4Fe$$

Dal momento che produce la riduzione, il carbonio costituisce un esempio di « agente riducente ».

L'ossidazione, allora, consiste in un'addizione di ossigeno ad una sostanza, e la riduzione in una sottrazione di ossigeno. I due processi sono evidentemente opposti. L'ossidazione è l'inverso della riduzione; la riduzione è l'inverso dell'ossidazione.

Un altro procedimento comune per rimuovere l'ossigeno dall'ossido di un metallo è di trattare l'ossido con idrogeno. L'idrogeno, come il carbonio, è un agente riducente. Esso si combinerà con l'ossigeno e potrà, per esempio, liberare il rame da un suo ossido.

I chimici organici si sono sempre particolarmente interessati delle reazioni in cui agisce l'idrogeno. Essi hanno scoperto che certe sostanze chimiche, ricche di ossigeno, che hanno la capacità di annerire i metalli formandone gli ossidi, hanno anche la tendenza ad estrarre gli atomi di idrogeno dalle molecole dei composti organici. Queste sostanze chimiche, come il permanganato di potassio ($KMnO_4$) e il cromato di potassio (K_2CrO_4) sono, quindi, agenti ossidanti. Essi, quando macchiano i metalli, cedono loro una parte del proprio ossigeno. Così pure lo usano per combinarlo con l'idrogeno, che estraggono dalle molecole organiche formando acqua. La perdita di idrogeno (deidrogenazione) può essere considerata come una specie di ossidazione, anche se non c'è stata alcuna addizione di ossigeno alle molecole organiche in considerazione. D'altra parte, se si tratta una molecola organica ossidata in questa maniera, con idrogeno (usualmente in presenza di qualche catalizzatore) la reazione si può rovesciare. L'addizione di idrogeno (idrogenazione) si può quindi considerare come una riduzione anche se, ancora una volta, non sono intervenute molecole di ossigeno.

In breve, i chimici organici hanno chiamato ossidazione l'addizione di ossigeno o la rimozione di idrogeno, riduzione la rimozione di ossigeno e l'addizione di idrogeno.

Ma anche queste definizioni non sono abbastanza generali. I metalli si alterano anche sotto l'azione del fluoro, del cloro, del bromo, e dello zolfo in maniera tale da ricordare l'ossidazione, anche se tali processi non implicano né l'idrogeno né l'ossigeno. Allo stesso modo, il sodio metallico, il potassio, il magnesio e il calcio agiscono come riduttori.

Non sembrò comunque il caso di estendere le definizioni di ossidazione e riduzione fino a comprendere l'addizione o la rimozione di un numero indefinito di elementi e si cercò qualche proprietà più generale di cui

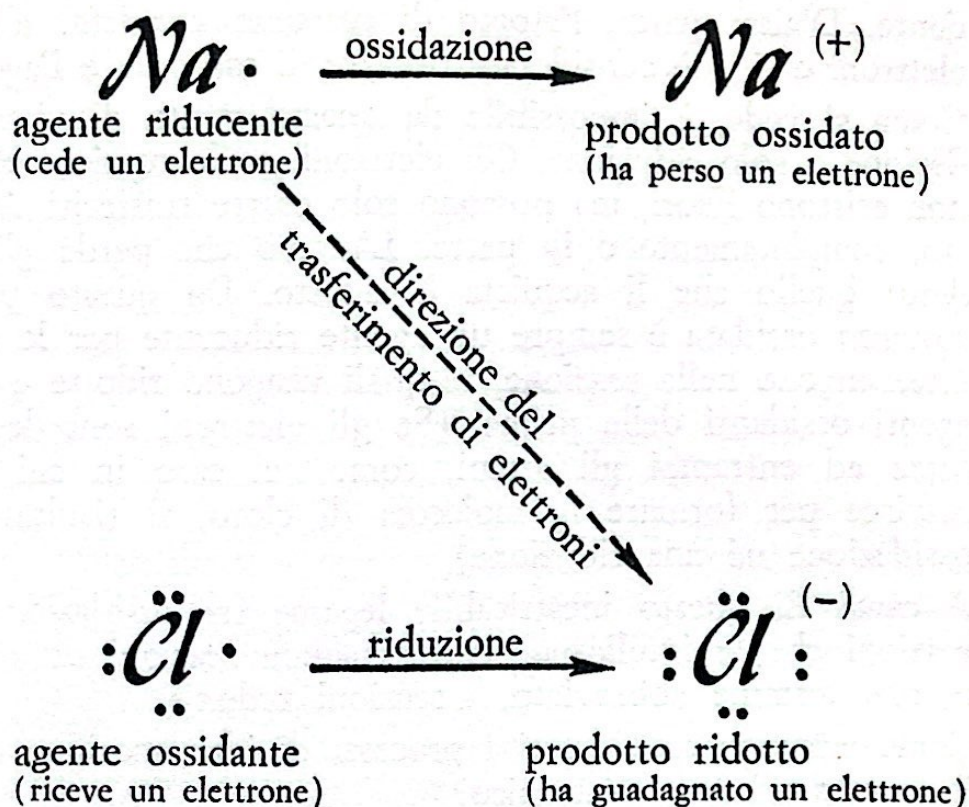



Fig. 65. Reazione di ossido-riduzione.

godessero tutti questi processi. Questa venne solo con la scoperta dell'elettrone.

Nel ventesimo secolo si scoprì che quando una sostanza veniva ossidata, essa perdeva elettroni; quando una sostanza veniva ridotta essa acquistava elettroni. Sembrò allora naturale svincolare le nozioni di ossidazione e riduzione da elementi specifici e definire come ossidazione una perdita di elettroni e riduzione un acquisto di elettroni.

Per esempio, quando il sodio metallico reagisce con il gas cloro per formare cloruro di sodio, l'atomo di sodio perde un elettrone per formare uno ione sodio. Il sodio viene quindi ossidato dal cloro; il cloro è un agente ossidante. D'altra parte, nella stessa reazione gli atomi del cloro acquistano un elettrone per diventare ioni cloruro. Esso è stato, quindi, ridotto dal sodio; il sodio è un agente riducente (*figura 65*).

Ancora, se si brucia del carbonio in atmosfera di ossigeno, si forma anidride carbonica. Ad ogni atomo di carbonio sono legati due atomi di ossigeno attraverso un legame covalente. Non c'è trasferimento di elettroni poiché nessun atomo perde o acquista completamente elettroni. Comunque, l'atomo di ossigeno è legato più fortemente agli elettroni comuni che non l'atomo di carbonio. L'atomo di carbonio ha perso « in parte » quegli elettroni e si può considerare ossidato: l'ossigeno è l'agente ossi-

dante. D'altra parte, l'atomo di ossigeno acquista, « in parte », quegli elettroni e si può considerare ridotto: il carbonio è l'agente riducente.

Come si vede, è impossibile da questo punto di vista avere solo ossidazione o solo riduzione. Gli elettroni, nelle reazioni chimiche ordinarie, non esistono liberi, ma possono solo essere trasferiti da un atomo all'altro, completamente o in parte. L'atomo che perde gli elettroni è ossidato; quello che li acquista è ridotto. Da questo punto di vista, la sostanza ossidata è sempre un agente riducente per le altre sostanze che intervengono nella reazione, le quali vengono ridotte e sono a loro volta agenti ossidanti della prima. (Se gli elettroni sono legati con la stessa forza ad entrambi gli atomi, come nel caso in cui l'atomo di cloro reagisce per formare la molecola di cloro, il risultato non è né una ossidazione né una riduzione).

A causa di questo inestricabile legame fra ossidazione e riduzione, le reazioni che le implicano sono chiamate reazioni di « ossido-riduzione » o, con termine abbreviato, « reazioni redox ».

Come vengono considerati i processi di idrogenazione e deidrogenazione in questo schema elettronico?

Gli effetti della perdita di idrogeno devono essere valutati in base ad eventuali perdite di elettroni, poiché sono gli elettroni che contano in questo schema. Spesso un composto è in grado di cedere un atomo di idrogeno ma non l'elettrone che gli appartiene. L'idrogeno, senza il suo elettrone è uno ione carico positivamente (H^+). Ciò che resta del composto è uno ione negativo e il processo si chiama « ionizzazione ». Ci si può domandare se il composto abbia in questa maniera guadagnato un elettrone, e sia stato ridotto.

La risposta è no. Lo ione idrogeno si stacca quando il suo legame con l'elettrone messo in comune (in genere con l'ossigeno) è, per una ragione o per un'altra, così debole da essere già « quasi staccato » dal composto. Non si può dire, quindi, che l'H nel processo di ionizzazione perda l'elettrone, né che il resto del composto lo acquisti. Piuttosto, invece, la ionizzazione è un sintomo del fatto che gli elettroni sono già stati distribuiti in maniera opportuna, in uno stadio precedente, durante la formazione del composto. La ionizzazione, quindi, non è né una ossidazione né una riduzione.

Supponiamo, ora, di rimuovere un atomo di idrogeno da un composto, insieme col suo elettrone (*figura 66*). (Ciò che accade all'atomo di idrogeno sarà esaminato più avanti).

Il radicale organico possiede allora un elettrone mentre prima era comproprietario, con l'idrogeno, di due. Poiché gli atomi di carbonio tengono legati gli elettroni più fortemente di quelli di idrogeno, la effet-

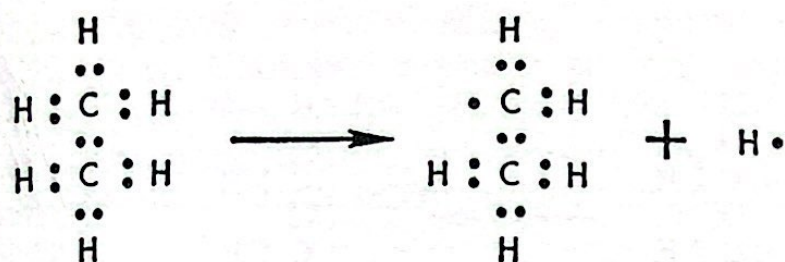
```
     H                        H
     ••                       ••
  H • C • H                 • C • H
     ••       ———————>        ••        +   H•
  H • C • H              H • C • H
     ••                       ••
     H                        H
```

etano

Fig. 66. Deidrogenazione dal punto di vista elettronico.

tiva proprietà del carbonio ammonta a più di un elettrone, mentre, dopo la deidrogenazione, non è che di un elettrone; il processo è dunque una ossidazione. Così la deidrogenazione rimane una ossidazione anche secondo la nuova definizione.

Con argomenti simili a questo si può mostrare che la perdita di un atomo di ossigeno (o anche di un gruppo ossidrilico) *con* i propri elettroni dà al resto del composto pieno controllo di un elettrone, mentre prima aveva possesso di meno della metà di due. Il composto ha ottenuto parte di un elettrone, così che la rimozione dell'ossigeno rappresenta una riduzione.

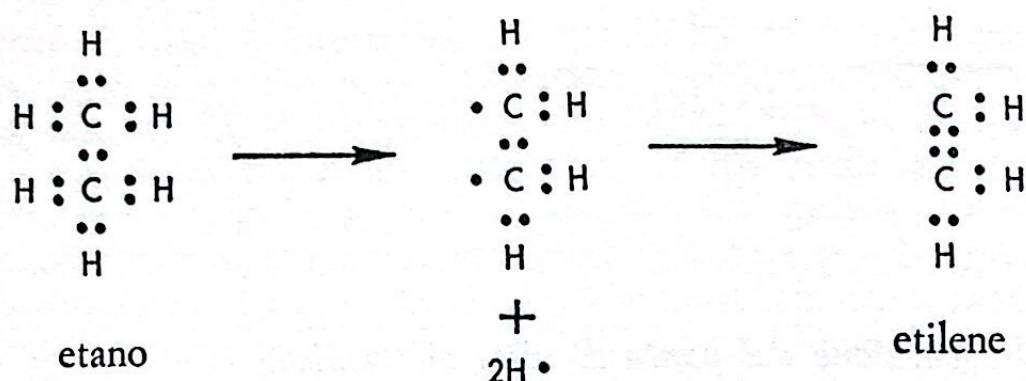
Di conseguenza, se un composto perde insieme sia un atomo di idrogeno che un gruppo ossidrilico (disidratazione), o acquista un atomo di idrogeno e un gruppo ossidrilico (idratazione), gli effetti dell'ossidazione di uno eliminano gli effetti di riduzione dell'altro. Di conseguenza l'idratazione e la disidratazione non sono né un'ossidazione né una riduzione. Questo accade anche quando intervengono due composti invece che uno, così che sia l'idrolisi che la condensazione non sono né un'ossidazione né una riduzione.

Ma torniamo ora alla deidrogenazione, come è rappresentata in figura 56. Osserviamo che in seguito alla rimozione dell'atomo di idrogeno il gruppo restante è rimasto con un elettrone non accoppiato. Ogni gruppo di atomi avente un elettrone non accoppiato prende il nome di « radicale libero ».

Un radicale libero, generalmente, ha solo una breve esistenza poiché per la presenza dell'elettrone spaiato la situazione risulta fortemente instabile. Avvengono quindi, rapidamente, reazioni che tendono a risolvere questa situazione.

Se si rimuovono due atomi di idrogeno (ciascuno con il proprio elettrone, lasciando così due elettroni spaiati, questi ultimi allora tendono a formare una coppia dando luogo ad un « doppio legame » (*figura 67*).

rappresentazione elettronica

```
     H               H                H
     ••              ••               ••
 H : C : H         • C : H            C : H
     ••              ••               ••
 H : C : H  ---->  • C : H   ---->    ••
     ••              ••               C : H
     H               H                ••
                     +                H
                    2H •
   etano                           etilene
```

rappresentazione di Kèkule

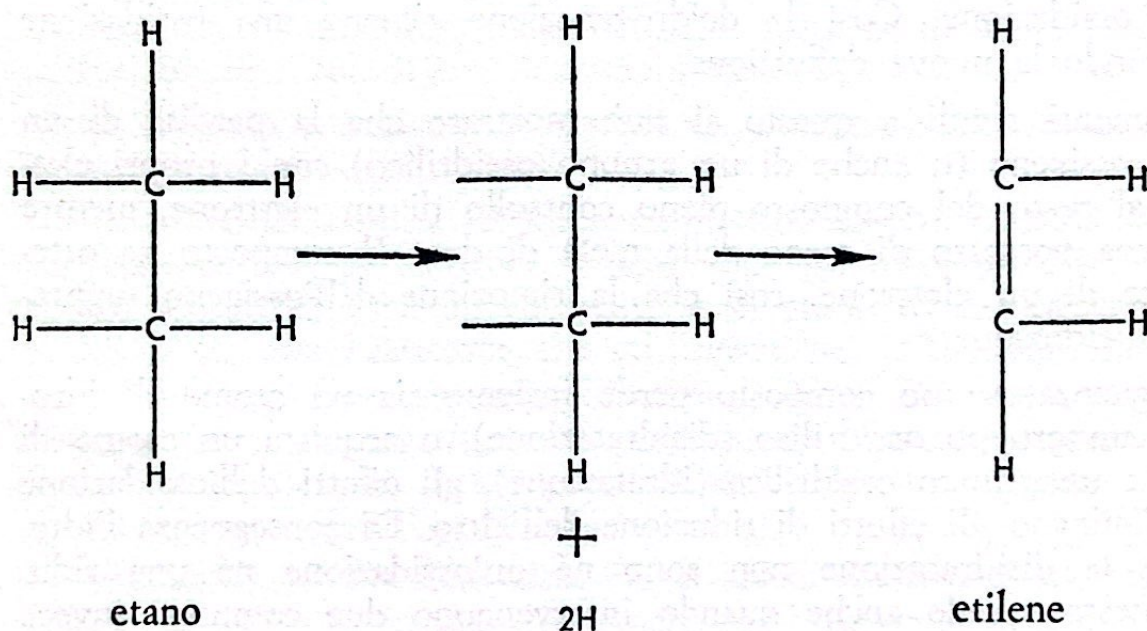



Fig. 67. Formazione del legame doppio.

La maggior parte delle ossidazioni di composti organici, in realtà implica una doppia deidrogenazione di questo tipo; cioè la perdita di due atomi di idrogeno. Essa è accompagnata da una diminuzione di energia libera così forte che tali reazioni *sono quelle che* forniscono ai tessuti viventi l'energia necessaria per la formazione di legami fosfati di alta energia.

Tuttavia tali deidrogenazioni *non* avvengono in circostanze ordinarie. Un composto organico può rimanere inalterato per anni, senza nessuna tendenza a deidrogenarsi, malgrado la forte diminuzione di energia libera che se ne avrebbe.

Evidentemente occorre molta energia di attivazione. Nel 1935, Michaelis

(quello dell'equazione di Michaelis-Menten) osservò che era molto difficile che un composto organico perdesse due atomi di idrogeno simultaneamente. Era molto più probabile che ne perdesse prima uno, e poi l'altro. Vi doveva essere, così, uno stadio intermedio, nel quale mancava un solo elettrone e il composto poteva diventare un radicale libero.

Ora, il radicale libero è instabile e la sua formazione richiede un rifornimento di energia libera. È vero che la perdita del secondo atomo di idrogeno fa diminuire l'energia libera molto più di quanto la perdita del primo non l'abbia fatta aumentare, tuttavia, affinché si possa estrarre il primo elettrone, bisogna egualmente fornire dell'energia. Questa si chiama energia di attivazione. È proprio la difficoltà di formare il radicale intermedio che permette ai composti organici di rimanere immersi nell'ossigeno indefinitamente, senza che si manifesti una rapida conversione in anidride carbonica e acqua.

Vi sono enzimi, nei tessuti, che catalizzano la deidrogenazione alla temperatura caratteristica dell'organismo. Questo processo è agevolato da una diminuzione tale dell'energia di attivazione che l'energia cinetica delle molecole, alla temperatura dell'organismo, è sufficiente per portare alla formazione del radicale libero. A questo punto, segue istantaneamente la perdita del secondo idrogeno e la formazione del doppio legame.

Resta da capire come si possa rendere stabile il radicale libero. Durante il diciannovesimo secolo i chimici cercarono di produrre sostanze, che ora noi chiameremmo radicali liberi, che non avessero una esistenza così fuggevole, ma non vi riuscirono. Nel 1900, però, il biochimico americano Moses Gomberg finalmente vi riuscì. Egli mostrò che vi sono certi complicati radicali liberi che possono esistere per periodi indefiniti e che si rivelano attraverso un cambiamento di colore delle soluzioni.

Il primo radicale libero prodotto in tal modo (trifenil-metile) consiste di un atomo di carbonio legato a tre anelli di benzene. (Il benzene è costituito da sei atomi di carbonio e sei atomi di idrogeno disposti ad anello).

I tre anelli benzenici stanno sullo stesso piano e sono disposti simmetricamente attorno all'atomo centrale di carbonio (*figura 68*). È proprio l'atomo centrale di carbonio che, avendo solo tre valenze occupate, invece di quattro, fa sì che il composto sia un radicale libero.

Ma perché questo particolare radicale è stabile? La spiegazione fu data dal chimico americano Linus Pauling, nei primi anni del decennio 1930. Egli applicò la teoria, sviluppata nel decennio precedente, secondo la quale l'elettrone non è una piccola pallina, priva di struttura, ma un

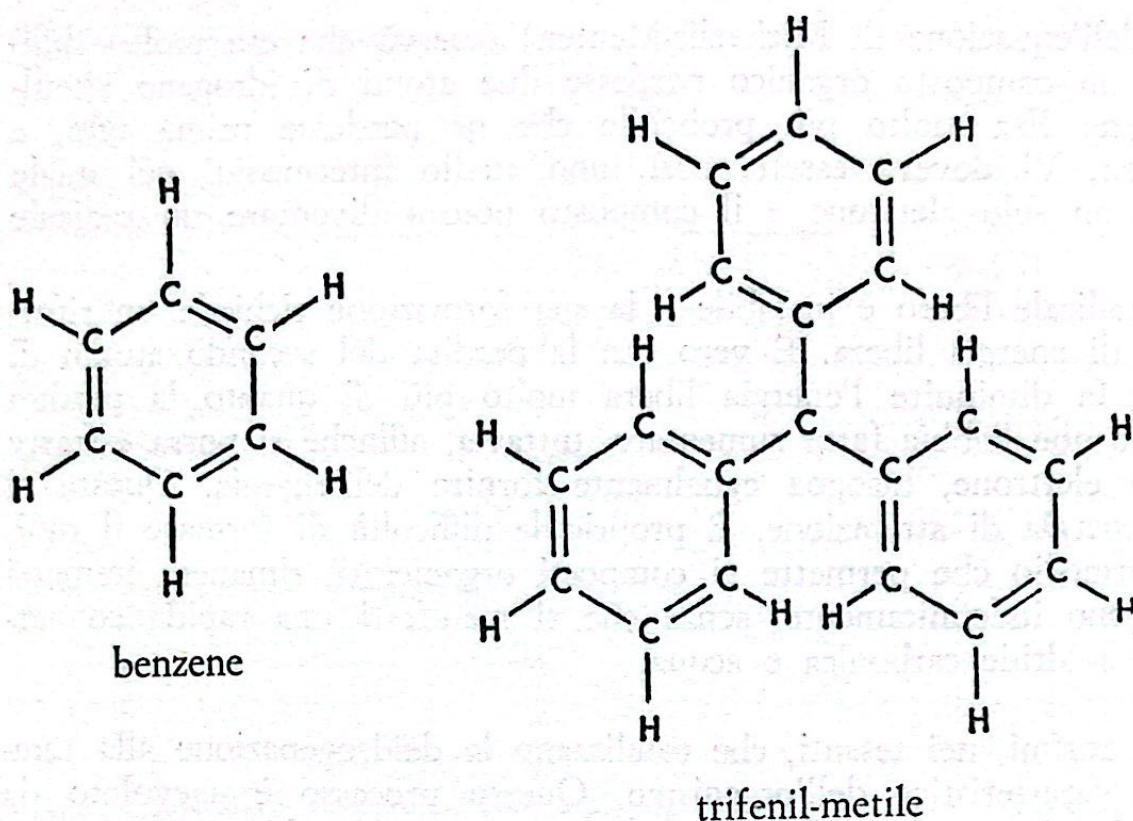



Fig. 68. Un radicale libero, il trifenil-metile, e la sua relazione con l'anello del benzene.

pacchetto d'onde distribuito su un volume più o meno grande, a seconda delle circostanze.

Pauling sviluppò quella che chiamò « teoria della risonanza », usando una matematica basata sulla natura ondulatoria dell'elettrone e mostrò che quanto più l'elettrone non accoppiato è diffuso nello spazio tanto più la tendenza al legame è debole.

Lo sparpagliamento dell'elettrone è maggiore se la molecola di cui esso fa parte giace su un solo piano ed è molto simmetrica. Il trifenil-metile di Gomberg soddisfa a questa richiesta. Sebbene l'elettrone non accoppiato sia stato rappresentato con un punto nella figura, questa schematizzazione non è fedele alla realtà. Esso piuttosto dovrebbe essere immaginato come una specie di nube, racchiudente la molecola, con delle condensazioni simmetriche rispetto al suo centro.

Michaelis, con la teoria della risonanza, osservò che un enzima, combinato con un substrato, può ben formare un sistema molto più simmetrico che il substrato stesso. Il radicale libero enzima-substrato sarebbe dunque più stabile del radicale substrato stesso poiché l'elettrone spaiato si diffonde più facilmente nel primo caso. È necessaria meno energia per formare il radicale libero enzima-substrato di quanta sia necessaria

per formare il radicale libero substrato e il risultato totale è che l'enzima catalizza la reazione.

Vediamo, ora, che cosa succede ai due atomi di idrogeno allontanati da un composto organico per deidrogenazione. Una possibilità è che essi si combinino formando una molecola di idrogeno. Comunque, ciò non avviene negli organismi, se non per alcune specie di batteri.

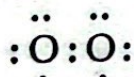
L'altra possibilità è che questi atomi vengano trasferiti ad una molecola, che fa da ricettore, e che viene ridotta. Il ricettore più comune è l'ossigeno. L'atomo di ossigeno contiene otto elettroni, due in uno strato interno e sei in uno esterno, così che l'atomo si può rappresentare come segue:

$$:\underset{\cdot}{\ddot{O}}\cdot$$

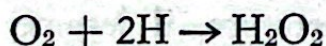
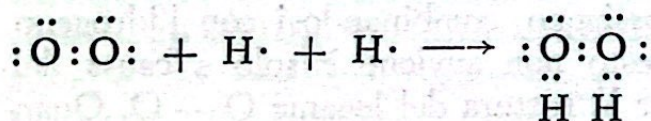
Gli atomi non esistono liberi, in condizioni normali, ma in coppia, formando le molecole di ossigeno. Sembrerebbe ragionevole supporre che essi mettano in comune due coppie di elettroni così che ogni atomo abbia otto elettroni nello strato esterno:

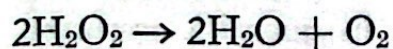
$$:\ddot{O}:\,:\ddot{O}:$$

C'è però un guaio, ed è il fatto che l'ossigeno liquido ha proprietà magnetiche, e ciò sembra indicare l'esistenza di elettroni disaccoppiati. Allora la struttura elettronica della molecola di ossigeno deve essere:

$$:\underset{\cdot}{\ddot{O}}:\underset{\cdot}{\ddot{O}}:$$

Si tratta di una specie di radicale libero doppio che, tuttavia, è stabile. Tale molecola di ossigeno può combinarsi con due atomi di idrogeno:

$$:\underset{\cdot}{\ddot{O}}:\underset{\cdot}{\ddot{O}}: + H\cdot + H\cdot \longrightarrow :\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\ddot{O}}:\underset{\underset{H}{\cdot\cdot}}{\ddot{O}}:$$

$$O_2 + 2H \rightarrow H_2O_2$$

Il composto H_2O_2 è il perossido di idrogeno, acqua ossigenata, composto piuttosto instabile che ha tendenza a decomporsi in acqua e ossigeno, secondo la reazione:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

La decomposizione del perossido di idrogeno è una reazione spontanea che rappresenta una diminuzione di energia libera (*figura 69*). La decomposizione è lenta poiché la rottura del legame O — O richiede una certa energia di attivazione.

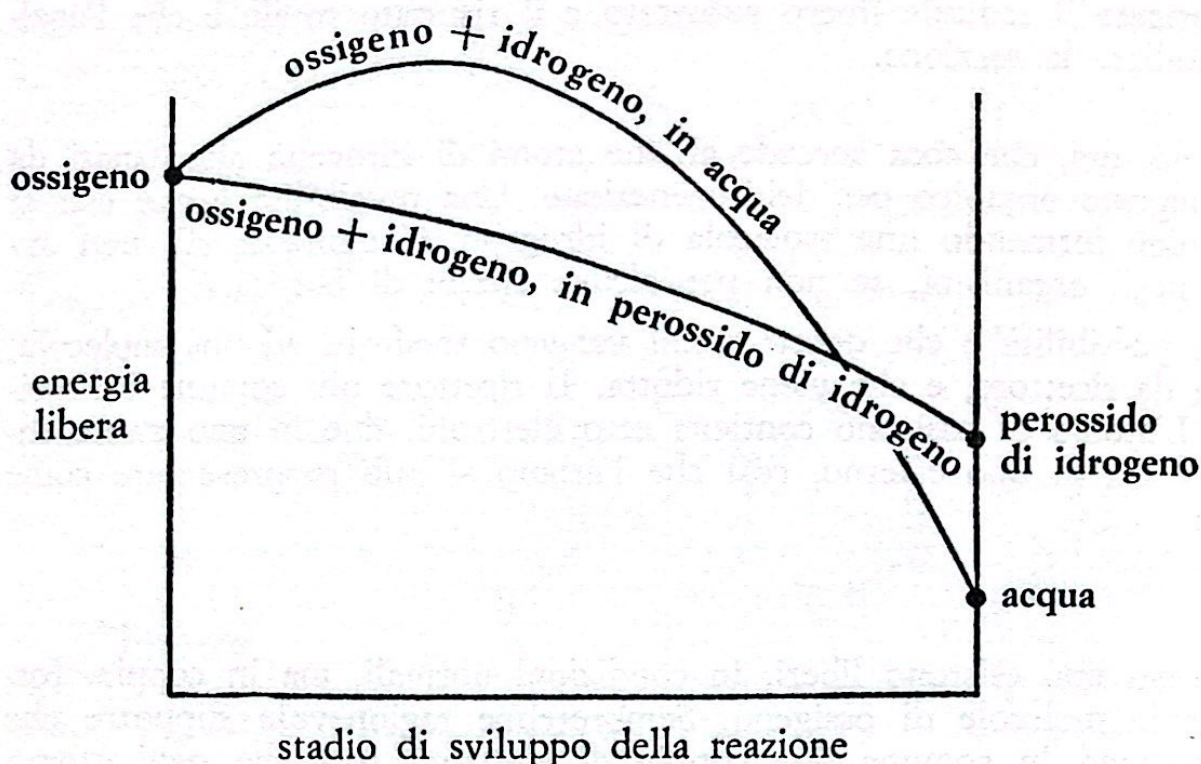



Fig. 69. Perossido d'idrogeno ed acqua.

Però anche un debole riscaldamento è sufficiente per fornirla e per accelerare in maniera considerevole la decomposizione. Vi sono inoltre molte sostanze chimiche che agiscono come catalizzatori di questo processo: il ferro, per esempio.

Poiché la trasformazione del perossido di idrogeno in acqua è accompagnata da una diminuzione di energia libera, si può dire che la formazione di acqua a partire dall'idrogeno comporta una diminuzione di energia libera maggiore che per la formazione del perossido di idrogeno. Non dovremmo, allora, aspettarci che l'ossigeno, combinandosi con l'idrogeno, desse sempre acqua? Infatti se questo non avviene è solo a causa dell'energia di attivazione necessaria per la rottura del legame O — O. Quando l'ossigeno si combina con l'idrogeno ad alta temperatura, il legame ossigeno-ossigeno si rompe e, alla fine, si forma acqua. Quando l'ossigeno reagisce con l'idrogeno a temperatura ambiente, come accade per certe reazioni catalizzate da enzimi, venendo a mancare l'energia di attivazione, si forma il perossido di idrogeno.

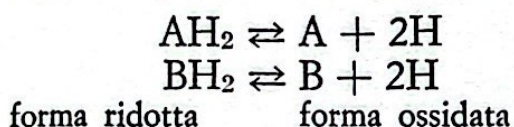
Comunque il perossido di idrogeno non è presente in quantità apprezzabili nei tessuti e questa è una fortuna, poiché è molto tossico. Una spiegazione possibile di questo fatto potrebbe essere la presenza dell'enzima « catalasi », in quanto tutto il perossido di idrogeno che dovesse formarsi verrebbe immediatamente convertito in acqua e ossigeno. Comunque vi sono buone ragioni per pensare che di perossido se ne formi

poco e che la catalasi sia solo una specie di elemento di sicurezza dell'organismo per i casi di emergenza.

L'ossigeno, pur essendo un buon ricettore degli atomi di idrogeno, non è il solo. Gli atomi di idrogeno ceduti da una sostanza organica si possono combinare con moltissime altre.

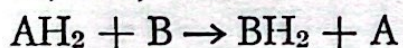
Per comprendere ciò, osserviamo che molte sostanze organiche possono esistere in una forma ridotta e in una forma ossidata. La differenza fra di esse consiste nella presenza o assenza di due atomi di idrogeno. Possiamo rappresentare la situazione come segue:

$$AH_2 \rightleftarrows A + 2H$$
$$BH_2 \rightleftarrows B + 2H$$

forma ridotta   forma ossidata

e così via.

I vari composti avranno evidentemente differenti punti di equilibrio di ossido-riduzione. Per esempio, la prima reazione può avere un punto di equilibrio molto spostato a destra così che AH_2 avrebbe una forte tendenza a perdere i due atomi di idrogeno, mentre la seconda equazione potrebbe avere un punto di equilibrio molto spostato a sinistra, così che B avrebbe tendenza ad acquistare due atomi di idrogeno.

Se, ora, AH_2 e B fossero mescolati, avverrebbe la seguente reazione:

$$AH_2 + B \rightarrow BH_2 + A$$

cioè AH_2 perderebbe due atomi di idrogeno e sarebbe ossidato da B. B, al contrario, acquistando due atomi di idrogeno, sarebbe ridotto da AH_2.

Ora dobbiamo procurarci qualche metodo con cui misurare questa tendenza dell'idrogeno a spostarsi da un composto a un altro, così da poter predire quale composto sarà l'ossidante e quale il riducente.

Per fare questo è necessario ricordarsi che lo scambio di atomi di idrogeno è un aspetto particolare di uno scambio di elettroni. Ogni composto che abbia tendenza a fornire elettroni stabilisce una « pressione » che tende a farli circolare in un circuito elettrico. Tale « pressione » è il potenziale elettrico. Mettendo in serie delle celle chimiche del tipo di cui ho parlato nel capitolo 10, si possono misurare i potenziali elettrici associati ad una particolare reazione di ossidazione. Tali potenziali, riferiti a particolari condizioni standard, prendono il nome di « potenziali di ossidazione ».

Il potenziale di ossidazione della reazione in cui un atomo di idrogeno cede un elettrone e diventa ione, viene posto arbitrariamente eguale a zero. A tutti gli atomi o molecole che hanno una tendenza minore a

cedere un elettrone, viene attribuito un potenziale di ossidazione positivo. A quelli che hanno la tendenza opposta viene attribuito un potenziale di ossidazione negativo.

Di due sostanze, con potenziale di ossidazione diverso, quella che ha potenziale di ossidazione minore cede elettroni all'altra.

È anche possibile ottenere una serie di reazioni di ossido-riduzione in cui gli stessi elettroni, o gli stessi atomi di idrogeno, passano da un composto a un altro con potenziale di ossidazione sempre meno negativo o via via più positivo.

E questo, di fatto, è esattamente ciò che avviene nei tessuti viventi.

Capitolo 23

La vita con l'aria

Considerando le reazioni in cui interviene l'ossigeno atmosferico è naturale esaminare come questo venga assorbito dai tessuti viventi (il che è ben diverso dalla semplice immissione nei polmoni).

È possibile isolare parti di tessuti fra i più eterogenei, come per esempio da una patata o da un topo, nei quali i sistemi di enzimi rimangono sufficientemente inalterati per continuare a catalizzare le reazioni in cui interviene l'ossigeno, esattamente (o almeno si presume) come se facessero ancora parte dell'organismo vivente. In certi casi non sono necessarie cellule intatte, dato che l'ossigeno può essere utilizzato anche in reazioni catalizzate da soluzioni di enzimi relativamente pure.

Tali reazioni si svolgono di solito in piccoli contenitori chiusi, così che le variazioni di pressione in una quantità d'aria così limitata sono abbastanza grandi da poter essere tenute sotto controllo. Il contenitore consiste di due parti: in una è posta la soluzione di substrato e nell'altra si trova la soluzione di enzima o la porzione di tessuto. Con un debole scuotimento si mescolano le due parti e ha inizio la reazione.

Normalmente viene assorbito ossigeno e liberata anidride carbonica. Ora, l'assorbimento dell'ossigeno tenderebbe a produrre una rarefazione nel contenitore, ma la produzione di anidride carbonica (che si ha sicuramente se si usano porzioni di tessuti) avrebbe l'effetto opposto, così che, in totale, la pressione del gas si manterrebbe inalterata. Se, però, il recipiente contenesse anche piccole quantità di sostanze che potessero assorbire l'anidride carbonica la rarefazione prodotta dall'assorbimento dell'ossigeno non sarebbe più bilanciata. La diminuzione di pressione indicherebbe allora un consumo di ossigeno.

Il contenitore è connesso con un tubo ad U, aperto all'altra estremità, con un liquido colorato sul fondo. Da una parte del tubo ad U il liquido colorato è soggetto alla pressione dell'aria nel contenitore; dall'altra

alla pressione atmosferica. A mano a mano che l'enzima catalizza la reazione nel contenitore, la pressione all'interno di quest'ultimo diminuisce e diventa sempre più bassa della pressione atmosferica. Il livello del liquido colorato, allora, diminuisce in corrispondenza dell'estremità aperta e aumenta all'altra parte.

Naturalmente bisogna assicurarsi che il movimento del liquido sia dovuto soltanto alla rarefazione prodottasi nel contenitore. A questo scopo il contenitore è posto in una vasca di acqua a temperatura costante per evitare che una variazione di temperatura possa far variare il volume dell'aria. Inoltre si usa, per confronto, un contenitore simile al precedente, ma senza enzimi all'interno, così da poter mettere in evidenza le variazioni dovute a piccole alterazioni della pressione atmosferica.

Alla fine lo spostamento di livello del liquido nel tubo ad U ci dà indicazione della quantità di ossigeno assorbita durante la reazione catalizzata dall'enzima. Uno strumento che misura la pressione di un gas si chiama manometro. Il manometro precedentemente descritto fu usato per la prima volta dal biochimico tedesco Otto Warburg, per cui è noto come « manometro di Warburg ».

Ora, poniamo una porzione di muscolo in un manometro di Warburg; a mano a mano che gli enzimi catalizzano la reazione, viene consumato ossigeno. Col tempo, però, il consumo diminuisce lentamente. Si può pensare che l'enzima si sia denaturato e abbia perso la sua attività catalitica. Però tale diminuzione si verifica anche quando la reazione si sviluppa in condizioni per cui l'enzima non dovrebbe denaturarsi. Una seconda possibilità è che il substrato su cui l'enzima agisce sia ormai troppo sfruttato.

In quest'ultimo caso il consumo di ossigeno aumenterebbe di nuovo se si aggiungesse altro substrato. Rimane da decidere soltanto quale tipo di composti possono essere considerati substrati. Un indizio venne dal fatto che erano stati isolati dai tessuti dei muscoli certi enzimi, i quali avevano un composto specifico per loro substrato. Sembrò logico supporre che questi composti si comportassero da substrati sia nel muscolo che nella provetta, così che essi furono aggiunti ai tessuti triturati. Nel 1935 il biochimico ungherese Albert Szent-Györgyi scoprì che il consumo di ossigeno risaliva al ritmo iniziale se ai tessuti triturati si aggiungeva uno dei quattro seguenti composti: acido succinico, acido fumarico, acido malico, acido ossalacetico.

Si tratta di sostanze simili per la struttura molecolare, come si può vedere in figura 70. Sono tutte acidi bicarbossilici, poiché contengono due gruppi carbossilici (COOH) per molecola.

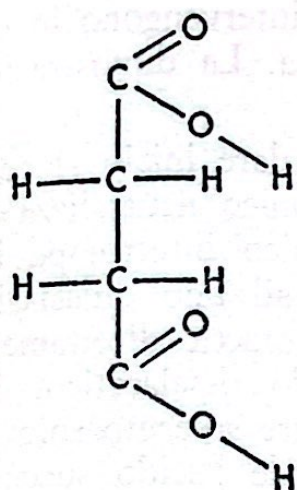
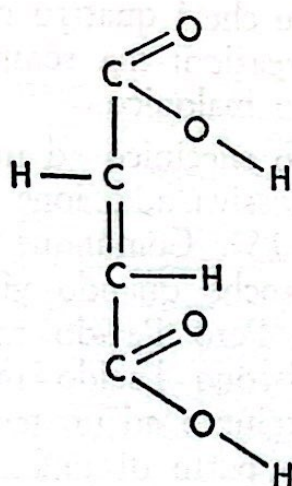
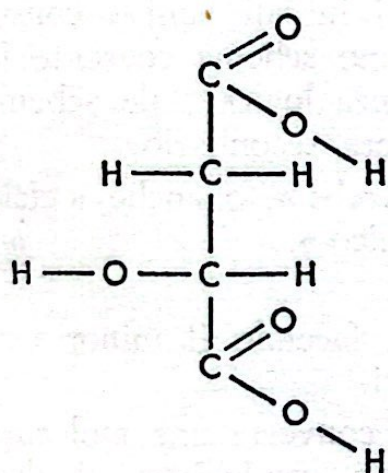
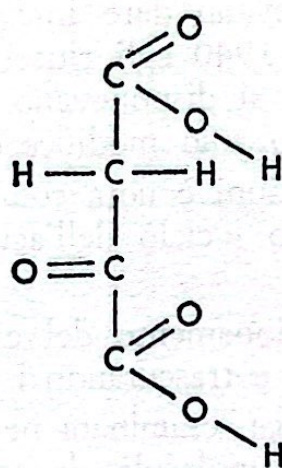
Apparentemente ciascuno di questi composti è coinvolto nelle reazioni

acido succinico

acido fumarico

acido malico

acido ossalacetico

Fig. 70. Gli acidi bicarbossilici.

in cui viene consumato ossigeno. Comunque nessuno di essi può esservi implicato di per sé solo, poiché il consumo di ossigeno, dopo l'aggiunta di uno di essi, è molto maggiore di quanto richiesto per esaurire tutta la quantità aggiunta. Evidentemente si verifica una serie di reazioni nelle quali il composto (per esempio acido succinico) si rigenera con la stessa velocità con cui si consuma; si può pensare che si comporti come un catalizzatore. A mano a mano che la serie di reazioni procede, però, l'acido succinico non si rigenera con efficienza perfetta così che ne va perduta una parte e bisogna aggiungere altro acido succinico se si vuole che la serie di reazioni continui.

Si può anche vedere che i quattro composti non intervengono in quattro differenti serie di reazioni ma sempre nella stessa. La dimostrazione di ciò è data dall'acido malonico.

Se si aggiunge acido succinico ad un tessuto per dare inizio al consumo di ossigeno, la successiva addizione di acido malonico neutralizza l'acido succinico (*capitolo 18*). Comunque l'acido malonico interrompe il consumo di ossigeno anche quando viene aggiunto ad uno qualsiasi degli altri tre composti. Però l'acido malonico non blocca direttamente le reazioni in cui agiscono l'acido malico o l'acido ossalacetico. Il suo effetto, quando è aggiunto ad un tessuto, può essere spiegato solo perché quelle reazioni sono parte di una serie che include l'acido succinico, e interrompendo questa, viene interrotta tutta la catena.
In seguito si fecero molti altri progressi. Il biochimico tedesco Hans Adolf Krebs mostrò che altri composti, in particolare l'acido citrico (che contiene sei atomi di carbonio e tre gruppi carbossilici, invece che quattro atomi di carbonio e due gruppi carbossilici, come nei composti di Szent-Györgyi), potevano dare inizio alle reazioni in cui veniva consumato ossigeno. Nel 1940 egli riuscì a costruire uno schema coerente in cui tutti i composti si disponevano in una sequenza logica; tale schema ha subìto in seguito solo modificazioni di carattere secondario.

Questa serie di reazioni è nota come « ciclo di Krebs », o anche « ciclo dell'acido citrico » o « ciclo dell'acido tricarbossilico ».

Esaminiamo il funzionamento del ciclo di Krebs, facendo il minor uso possibile di formule e trascurando i dettagli minori.

La glicolisi anaerobica, esaminata nel capitolo 20, converte una molecola di glucosio in due molecole di acido lattico con produzione di due legami fosfati ad alta energia nella forma di ATP. Si tratta, ora, di catabolizzare ulteriormente l'acido lattico formando altri legami fosfati ad alta energia.

Il processo inizia con la rimozione di due atomi di idrogeno dall'acido lattico (deidrogenazione), e la formazione di « acido piruvico » (*figura 71*).

Un gruppo $C = O$ si chiama « gruppo chetonico » e un gruppo COOH è un gruppo carbossilico. Ogni composto che contiene entrambi questi gruppi si chiama « chetoacido ».

Nell'organismo gli acidi chetonici subiscono invariabilmente un processo che toglie loro un atomo di carbonio. Senza entrare in dettagli, possiamo dire che l'effetto finale è di convertire l'acido piruvico, che ha tre atomi di carbonio, in acido acetico (che ne ha due). Il processo è mostrato in figura 71.

deidrogenazione

acido lattico → acido piruvico $+ 2H$

decarbossilazione ossidativa

acido piruvico $+ H_2O$ → acido acetico $+ 2H + CO_2$

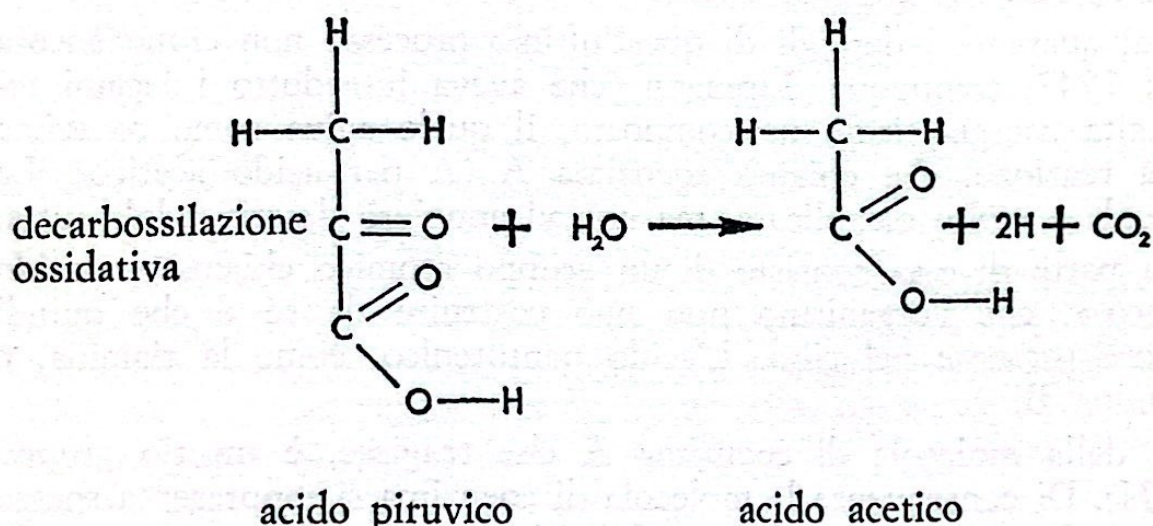
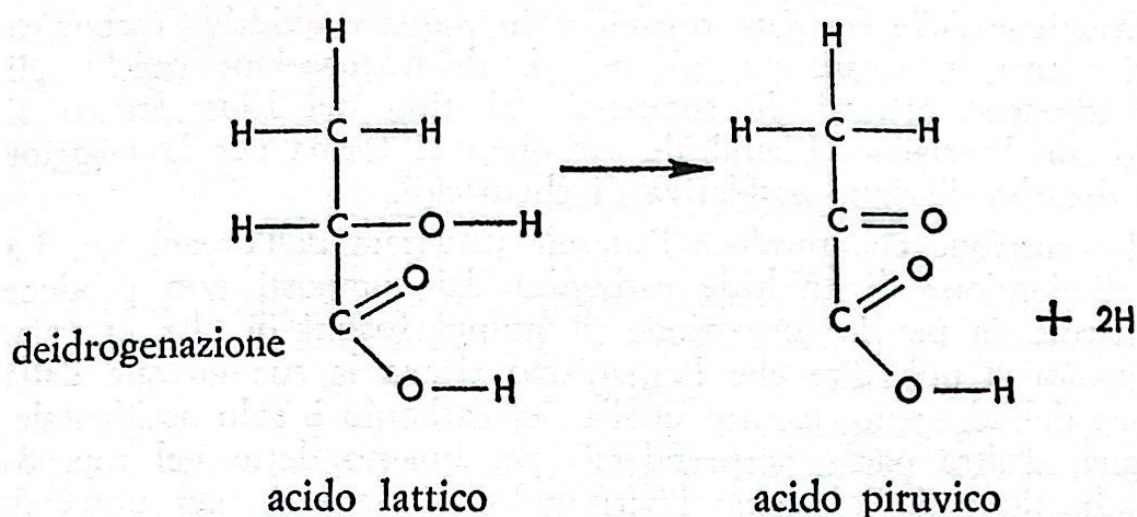



Fig. 71. Deidrogenazione e decarbossilazione ossidativa.

Questo è un esempio di « decarbossilazione ossidativa »; ossidativa poiché si ha l'allontanamento di due atomi di idrogeno e decarbossilazione poiché si ha la rimozione di anidride carbonica. L'enzima che catalizza questa particolare decarbossilazione ossidativa impiega un coenzima contenente un gruppo atomico che compone una molecola piuttosto complessa chiamata « tiamina ». Questa è la vitamina B_1, la cui assenza provoca, nell'uomo, il beriberi. Eijkman studiò nell'ultimo decennio del secolo scorso (*capitolo 18*) gli effetti della mancanza di questa vitamina e da allora iniziò la moderna conoscenza delle vitamine. È a questo punto che la vitamina esercita il suo effetto; infatti senza di essa la trasformazione dell'acido piruvico in acido acetico si arresta e tutto il meccanismo delle reazioni interdipendenti del metabolismo rallenta fino a diventare inefficiente, come un ingranaggio con un dente rotto.

Nella conversione delle sostanze organiche in acqua e anidride carbonica l'acqua si forma in seguito a reazioni di deidrogenazione poiché gli atomi di idrogeno estratti da composti del tipo dell'acido lattico si combinano con l'ossigeno. L'anidride carbonica si forma per la maggior parte per decarbossilazione ossidativa di chetoacidi.

È la deidrogenazione che produce l'energia utilizzata dall'organismo. La semplice eliminazione di anidride carbonica dai composti non produce l'energia necessaria per la formazione di gruppi fosfati di alta energia. Di conseguenza si può dire che l'organismo ricava la sua energia dalla combustione dell'idrogeno, mentre quella del carbonio è solo accidentale. Non bisogna, d'altra parte, sorprendersi (per quanto detto nel cap. 8) che la combustione dell'idrogeno liberi molta più energia per unità di massa di quanto non faccia il carbonio.

Nello stadio successivo l'acido acetico si aggiunge all'acido ossalacetico e quindi si innesta nel ciclo di Krebs.

Negli anni quaranta i dettagli di quest'ultimo processo non erano ancora noti. Nel 1947, comunque, Lipmann (che aveva introdotto i legami fosfati ad alta energia) isolò un composto, il quale agiva come coenzima in questa reazione, che chiamò coenzima A (A per acido acetico). La sua molecola è molto complicata, ma non vi annoierò descrivendola tutta.

Una gran parte di essa consiste di un gruppo atomico chiamato « acido pantotenico », che l'organismo non può costruire da sé e che quindi deve essere presente nel cibo. L'acido pantotenico, come la tiamina, è una vitamina B.

La parte della molecola di coenzima A che reagisce, è un tio gruppo (— S — H). Di conseguenza la molecola di coenzima si rappresenta spesso con il simbolo abbreviato: CoA — S — H.

Il coenzima A condenserà con l'acido acetico come si vede in figura 72 e formerà « acetilcoenzima A ». In effetti esso partecipa alla reazione in cui l'acido piruvico subisce la decarbossilazione ossidativa, così che l'acido acetico di per sé non ha mai modo di formarsi; si tratta, fin dall'inizio, di acetilcoenzima A.

La parte di acido acetico che è attaccata al coenzima A viene chiamata spesso « frammento bicarbonioso », nome che le fu dato quando la sua natura era ancora incerta e si sapeva solo che conteneva due atomi di carbonio.

Vi sono molte reazioni nell'organismo che implicano il trasferimento di un frammento bicarbonioso da un composto a un altro, e in ogni caso il coenzima A ne è l'agente trasportatore. (In seguito si è scoperto che il coenzima A interviene in una reazione in cui agisce un composto chiamato acido « α-chetoglutarico », un altro membro del ciclo di Krebs;

CoA-S-H + acido acetico → acetil-coenzima A + H_2O

coenzima A | acido acetico | acetil-coenzima A

acetil-coenzima A + H_2O + acido ossalacetico → acido citrico + CoA-S-H

acetil-coenzima A | acido ossalacetico | acido citrico | coenzima A

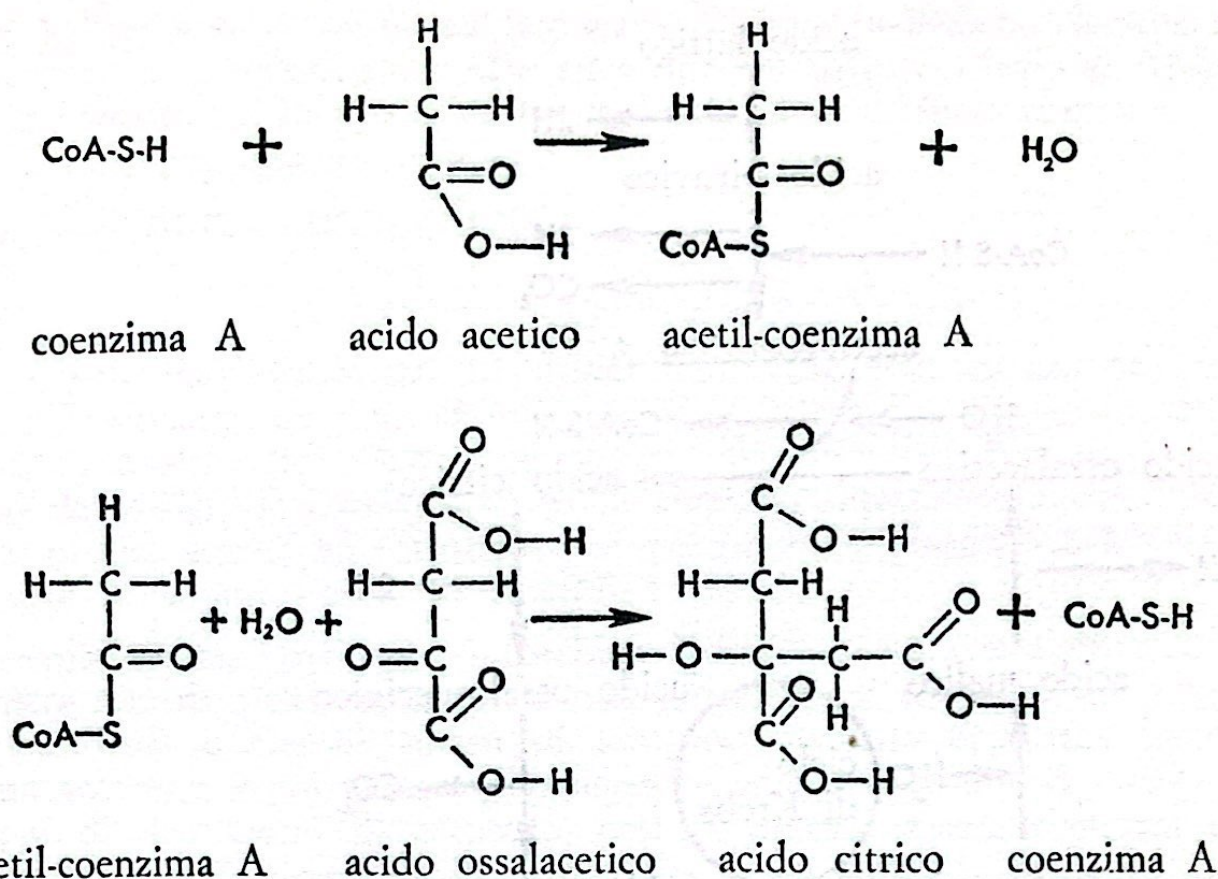



Fig. 72. Il coenzima A.

qui il suo compito è di trasferire un frammento di quattro atomi di carbonio. Il coenzima A non si limita solo ad operare il trasferimento di frammenti con due atomi di carbonio, ma interviene in molti altri processi che vedremo in seguito).

L'addizione dell'acetilcoenzima all'acido ossalacetico viene mostrata in figura 72. Questa reazione, un po' complicata, porta alla formazione di acido citrico (con 6 atomi di carbonio) mentre il coenzima A si riforma e può ricominciare il ciclo.

Una volta formatosi, l'acido citrico subisce una serie di reazioni che, infine, gli tolgono il frammento bicarbonioso che era stato aggiunto per la sua formazione. L'acido citrico viene, così, riconvertito in acido ossalacetico, il quale può ricominciare il processo, catturando un altro frammento bicarbonioso, che gli sarà sottratto attraverso un altro ciclo di Krebs.

Le formule date precedentemente in questo capitolo illustrano i punti chiave del processo: la decarbossilazione ossidativa, la deidrogenazione, il trasferimento catalizzato da coenzimi e così via. Presentiamo ora lo schema, senza ulteriori formule, del processo attraverso il quale l'acido lattico viene catabolizzato (*figura 73*).

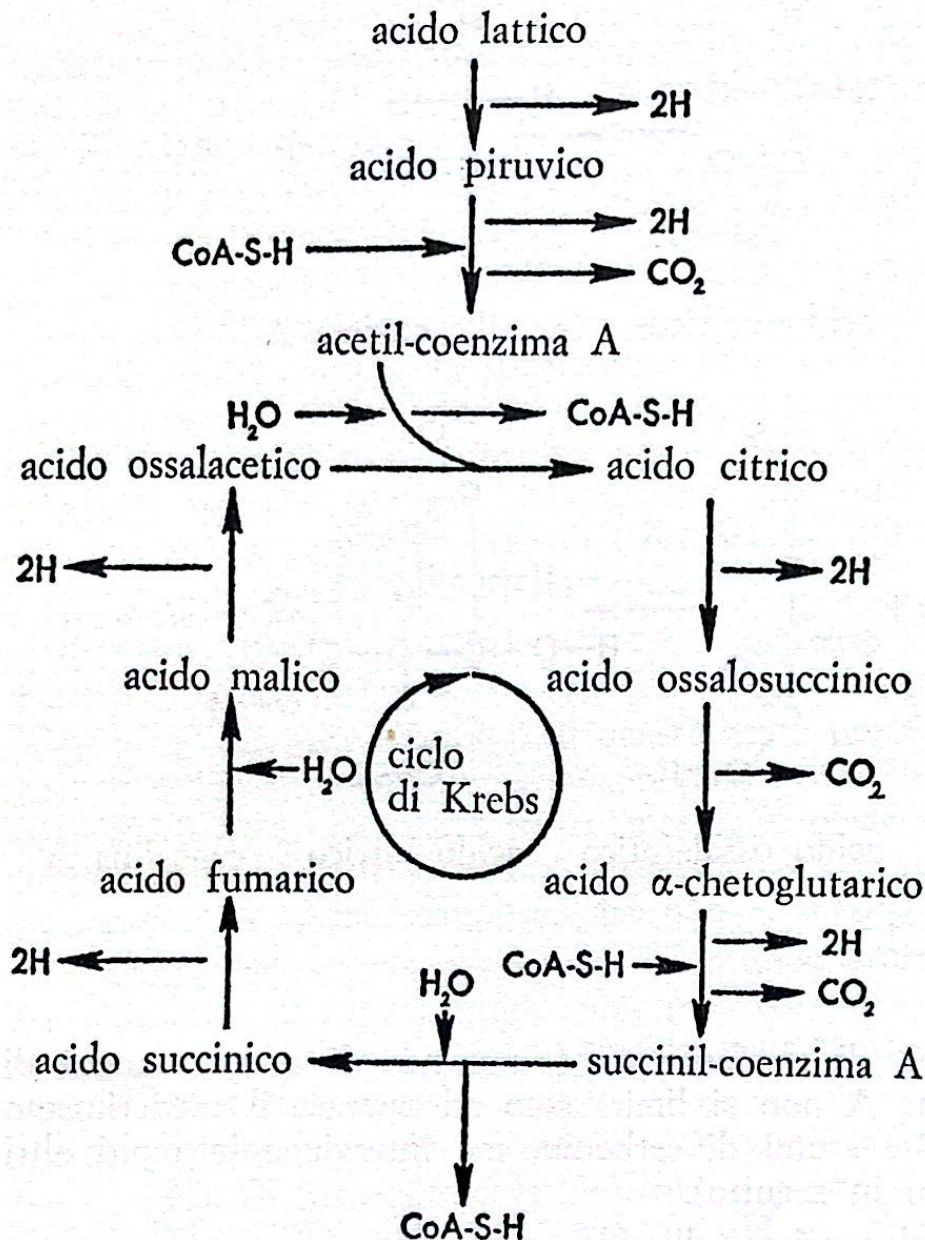



Fig. 73. Il catabolismo dell'acido lattico.

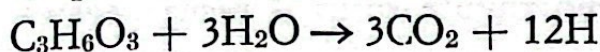
Come si vede, l'acido lattico subisce una prima deidrogenazione nella sua trasformazione in acido piruvico, una seconda deidrogenazione nella formazione di acetilcoenzima A e quattro altre deidrogenazioni nel corso del ciclo di Krebs. Le sei deidrogenazioni costituiscono una perdita di dodici atomi di idrogeno.

La molecola di acido lattico ne contiene però solo sei. Come è allora possibile che ne perda dodici?

Come è indicato nella figura 73, nel ciclo di Krebs entrano in gioco tre molecole d'acqua in tre diverse fasi. Esse forniscono i rimanenti sei atomi di idrogeno.

Inoltre la serie di reazioni in cui intervengono l'acido lattico e i com-

posti in cui esso si trasforma implica una decarbossilazione durante la formazione di acetilcoenzima A, e altre due nel corso del ciclo di Krebs, con la formazione, in totale, di tre molecole di anidride carbonica.

L'equazione complessiva è allora:

$C_3H_6O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 12H$
acido
lattico

Ma sorgono altri problemi. In primo luogo che cosa accade dell'idrogeno? Evidentemente a un certo punto deve intervenire l'ossigeno; dopo tutto, le ricerche sul ciclo di Krebs si iniziarono per comprendere il ruolo dell'ossigeno. L'ossigeno non si combina direttamente con l'idrogeno, poiché non si ha formazione di perossido di idrogeno nei tessuti; neppure in tessuti poveri di catalasi.

Presumibilmente, l'ossigeno si combina indirettamente con l'idrogeno in maniera tale da produrre acqua e non perossido di idrogeno. La supposizione ovvia è che gli atomi di idrogeno vengano dapprima raccolti da un accettore e poi passati all'ossigeno. Come il coenzima A trasferisce gruppi di due atomi di carbonio, così ci devono essere coenzimi che trasferiscono gli atomi di idrogeno; dei « portatori di idrogeno », in altre parole.

Questi furono scoperti una generazione prima del coenzima A; il primo coenzima portatore di idrogeno ad essere conosciuto fu anche il primo coenzima scoperto: la cozimasi, isolata da Harden e Young (vedi cap. 18). Agli inizi degli anni trenta la sua struttura molecolare era ormai nota. Senza entrare in dettagli, ne descriverò le caratteristiche più salienti.

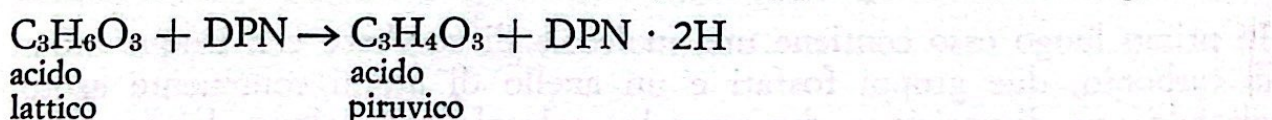
In primo luogo esso contiene una molecola di zucchero con cinque atomi di carbonio, due gruppi fosfati e un anello di atomi contenente azoto, secondo una disposizione che pone la molecola nella classe dei composti chiamati « nucleotidi ». L'anello contenente azoto ha la struttura della piridina (*capitolo 18*), così che tutta la molecola è chiamata « disfosfopiridin-nucleotide » ed è indicata brevemente come DPN. Nel 1934 Warburg (quello del manometro) isolò un coenzima molto simile, che differiva solo per il fatto che la sua molecola conteneva tre gruppi fosfati invece di due. Esso fu chiamato « trifosfopiridin-nucleotide » e rappresentato col simbolo TPN.

Sia nel DPN che nel TPN la struttura particolare dell'anello di piridina ricorda quella di un composto conosciuto come « nicotinamide » che l'organismo non può formare per se stesso partendo da composti più semplici dell'acido nicotinico, del resto molto simile alla nicotinamide. Questa, o l'acido nicotinico, devono quindi essere presenti nei cibi e costituiscono un'altra delle vitamine del gruppo B.

Fra gli anni trenta e quaranta furono isolati enzimi, in numero sempre crescente, che catalizzavano la deidrogenazione di vari composti e furono chiamati « deidrogenasi ». Molti di essi includevano il DPN o il TPN come coenzimi. A causa della presenza caratteristica dell'anello di piridina nei coenzimi, le deidrogenasi furono riunite sotto il nome generale di « piridin-enzimi ».

Nel caso di ogni piridin-enzima il DPN o il TPN sono il gruppo attivo. Comunque è la porzione di aminoacido dell'enzima (« l'apoenzima ») che determina l'azione specifica; cioè determina quale particolare composto può avvicinare il coenzima e servire da substrato. Così una dozzina di differenti piridin-enzimi con altrettante strutture di aminoacidi può catalizzare la deidrogenazione di una dozzina di differenti composti e ciascun enzima è efficiente per un ben determinato composto e non per altri, anche se tutti gli enzimi usano, per esempio, il DPN come attivante. Delle sei deidrogenazioni che avvengono nel corso del catabolismo dell'acido lattico, cinque implicano un piridin-enzima ogni volta differente. (La sesta deidrogenazione è quella dell'acido succinico e su di essa torneremo più tardi).

La funzione del DPN o del TPN è di accettare gli atomi di idrogeno forniti dal substrato. Mentre il substrato perde atomi di idrogeno e quindi viene ossidato, il DPN o il TPN acquista idrogeno e quindi viene ridotto. La forma ridotta del DPN o del TPN si può rappresentare semplicemente con DPN · 2H, o TPN · 2H. Così, la deidrogenazione dell'acido lattico ad acido piruvico, catalizzata dal piridin-enzima « deidrogenasi dell'acido lattico », si può rappresentare come segue:

$$\underset{\text{acido lattico}}{C_3H_6O_3} + DPN \rightarrow \underset{\text{acido piruvico}}{C_3H_4O_3} + DPN \cdot 2H$$

Il DPN · 2H può cedere i due atomi di idrogeno a qualche altro composto essendo nuovamente ossidato alla forma originaria DPN, dopo di che è pronto per ricominciare il ciclo e prendere altro idrogeno. Ma a quale composto il DPN · 2H cede i due atomi di idrogeno? All'ossigeno? Vediamo un poco. Se un piridin-enzima produce la deidrogenazione di un substrato come l'acido lattico, in assenza di altri enzimi e substrati o in una atmosfera di azoto la reazione non procede. Il DPN riceverà atomi di idrogeno, ma non vi sarà nulla a cui possa cederli. Il numero totale di molecole di DPN presente è così piccolo, confrontato con il numero di molecole di acido lattico, che il DPN può essere ridotto senza che l'acido lattico venga ossidato in maniera percettibile. A meno che il DPN · 2H che si forma non possa perdere gli atomi di idrogeno e quindi iniziare nuovi cicli di ossidazione e riduzione. Poiché l'aggiunta

di ossigeno alla soluzione non dà alcun risultato, bisogna concludere che non è l'ossigeno che si combina con l'idrogeno, quando c'è di mezzo il piridin-enzima.

Se, però, si aggiungono opportune sostanze chimiche, come il « blu di metilene », anche in assenza di ossigeno la reazione procede: il blu di metilene accetta gli atomi di idrogeno dal DPN · 2H. Questo composto, come dice il suo nome, è di colore blu, ma una volta ridotto è incolore. Il progredire della reazione viene così reso visibile dalla decolorazione graduale del blu di metilene.

Ma, sebbene questo fatto sia interessante, non risolve ancora i nostri problemi poiché nei tessuti non c'è blu di metilene. Ciò che vediamo in tali esperimenti è che il DPN e il TPN possono trasmettere a qualche altro composto il loro idrogeno, ma non sappiamo a quale nel caso dei *tessuti viventi.*

Tralasciamo per un momento questo problema, su cui torneremo in seguito.

Durante gli anni trenta (e occasionalmente anche prima), furono isolate nei cibi e nei tessuti sostanze gialle chiamate « flavine », da una parola latina che significa « giallo ». La loro struttura fu studiata alla fine del decennio e si trovò che contenevano un sistema a tre anelli che l'organismo non poteva fabbricare da sé. Esso doveva essere presente nel cibo sotto la forma di « riboflavina », che è ancora una vitamina B. Warburg mostrò che le flavine erano associate a sistemi di enzimi ai quali davano il colore giallo e il primo di tali enzimi che fu scoperto è ancora chiamato « il vecchio enzima giallo di Warburg ». Due importanti coenzimi furono scoperti fra le flavine: uno è il « flavin-mono-nucleotide » (FMN) e l'altro il « flavin-adenin-dinucleotide » (FAD).

Gli enzimi che fanno uso di FMN o FAD sono chiamati « flavoenzimi » e, come quelli che fanno uso del DPN o del TPN, catalizzano le deidrogenazioni. Per esempio, la deidrogenazione dell'acido succinico (la sola deidrogenazione nel corso del catabolismo dell'acido lattico, che, come già ricordato, non implica l'uso di piridin-enzima) avviene sotto l'influenza catalitica della « deidrogenasi dell'acido succinico », di cui il FAD è il coenzima.

Di nuovo, la funzione di questi coenzimi è di ricevere gli atomi di idrogeno dal substrato, per diventare FMN · 2H o FAD · 2H e poi cederli a qualche altra sostanza.

Qui, almeno, si trova qualcosa di nuovo. I flavo-coenzimi possono trasmettere gli atomi di idrogeno all'ossigeno, formando perossido di idrogeno. (Le deidrogenasi della varietà flavo-enzima sono chiamate « deidrogenasi aerobiche » poiché possono esercitare la loro attività catalitica

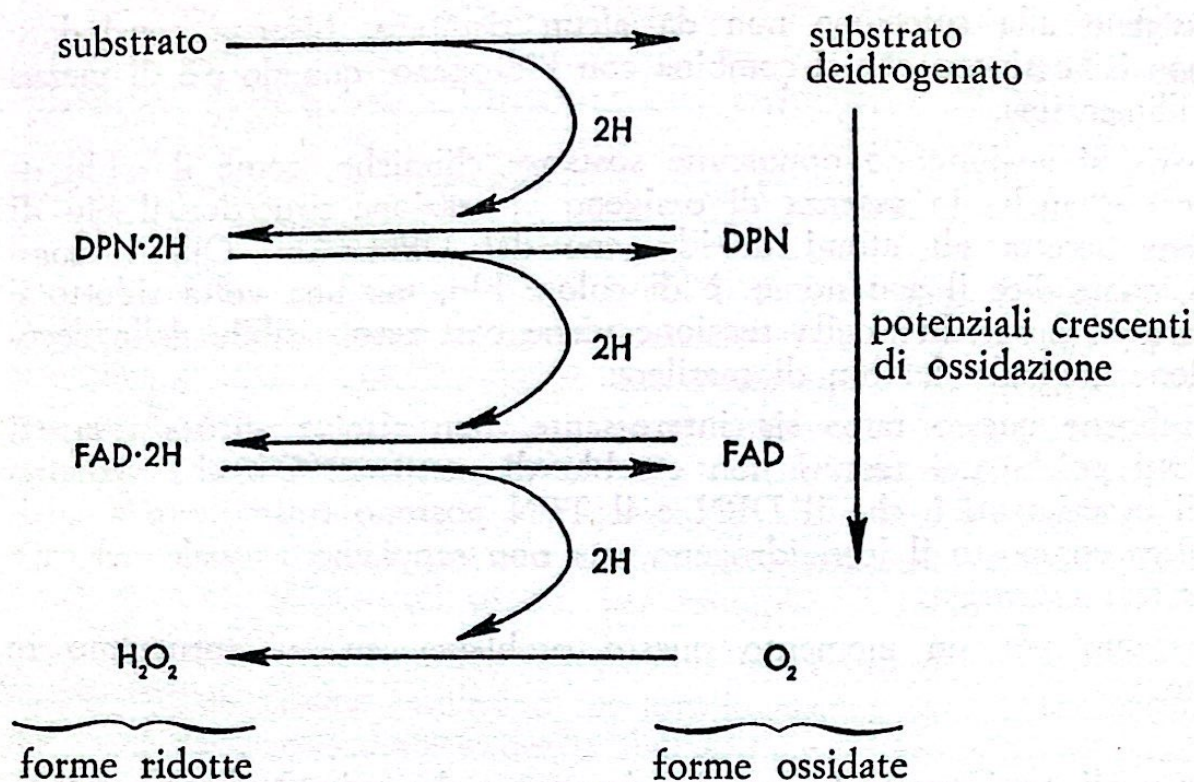



Fig. 74. Gli stadi della deidrogenazione.

in presenza di ossigeno come solo accettore di idrogeno. Le deidrogenasi della varietà piridin-enzima sono chiamate « deidrogenasi anaerobiche », poiché non possono farlo).

Così, se si aggiunge un flavo-enzima ad un sistema contenente un piridin-enzima e un substrato (che da soli non possono reagire), il flavo-enzima riceverà gli atomi di idrogeno dal piridin-enzima e li passerà all'ossigeno. Il flavo-enzima può non avere alcun effetto direttamente sul substrato, e il piridin-enzima stesso può non avere alcun effetto sull'ossigeno. I due, insieme, comunque, catalizzano la deidrogenazione del substrato e la riduzione dell'ossigeno a perossido di idrogeno, come viene mostrato in figura 74.

Il trasferimento, come si vede, avviene in tre stadi, ognuno dei quali rappresenta una nuova reazione di ossido-riduzione. Come è stato spiegato alla fine del capitolo precedente, gli atomi di idrogeno si muovono gradualmente nella direzione di potenziali di ossidazione sempre crescenti.

Ma allora, perché gli atomi di idrogeno non possono passare direttamente dal DPN · 2H all'ossigeno? Questo processo sarebbe ancora volto nella stessa direzione. Perché è necessario un sistema intermedio con potenziale di ossidazione intermedio? Per fare una analogia, se la gravità aiuta uno che scende due scalini uno dopo l'altro, sicuramente lo aiuterà anche se scende i due scalini con un salto solo. (Può meravi-

gliare che un *aumento* nei potenziali di ossidazione venga paragonato con una *discesa* dalle scale. L'attribuzione di un segno positivo o negativo ai potenziali di ossidazione è puramente arbitraria e io, personalmente, preferirei che la scelta fosse stata quella opposta. In ogni caso, il trasferimento degli atomi di idrogeno può essere nella direzione di potenziali di ossidazione crescenti, ma porta certamente ad una diminuzione di energia libera, che è quello che conta).

Come al solito, la necessità di uno stadio intermedio si presenta quando questo diminuisce l'energia di attivazione. Evidentemente l'organismo non può fornire l'energia per superare l'ostacolo che si presenta nel passaggio diretto degli atomi di idrogeno da un composto organico all'ossigeno. Invece fa sempre uso di un fattore inorganico come intermediario.

Negli anni cinquanta si è scoperto che i flavo-enzimi contengono atomi metallici, mentre il piridin-enzima no. La deidrogenasi dell'acido succinico contiene per esempio atomi di ferro, come parti dell'enzima. Altri flavo-enzimi contengono rame o molibdeno. Questi metalli hanno valenza variabile e possono trasferire elettroni. Il ferro può formare ioni ferrosi (Fe^{++}) e ioni ferrici (Fe^{+++}). Ricevendo un elettrone, lo ione ferrico può diventare ferroso e viceversa cedendo un elettrone. Passando da una forma all'altra l'atomo di ferro può trasferire un elettrone per volta. Il rame può fare la stessa cosa, passando dallo ione rameoso (Cu^{+}) allo ione rameico (Cu^{++}), e analogamente si comporta il molibdeno.

Questo trasferimento di un elettrone, possibile per flavo-enzimi che contengono un metallo e impossibile per piridin-enzimi puramente organici, diminuisce l'energia di attivazione necessaria per il trasferimento dell'idrogeno alla molecola di ossigeno. I dettagli, comunque, sono ancora sconosciuti.

Si può pensare che la situazione riguardo agli atomi di idrogeno, sviluppatasi nel corso del catabolismo, sia ora chiarita sufficientemente, ma non è così. Quando l'ossigeno si combina con gli atomi di idrogeno dei flavo-enzimi, si forma perossido di idrogeno. Forse nell'organismo è presente la catalasi che distrugge il perossido di idrogeno a mano a mano che questo si forma. Sta di fatto che nell'organismo non c'è perossido di idrogeno e quindi lo schema presentato è incompleto: manca qualche altra cosa.

Nel 1925 il biochimico britannico D. Keilin studiava la maniera in cui le sospensioni di tessuti triturati di vari tipi, dal cervello ai batteri, assorbivano la luce. Trovò che c'erano una mezza dozzina di bande di assorbimento, che egli attribuì ad un composto chiamato « citocromo » (da una parola greca che significa « colore delle cellule »). In seguito si scoprì che le bande di assorbimento stavano in coppie e ogni coppia

era dovuta ad una sostanza diversa. Queste furono chiamate « citocromo *a* », « citocromo *b* » e « citocromo *c* ». In seguito si vide che anche questi nomi non rappresentavano composti singoli e, in particolare, vi era un composto molto simile al « citocromo *a* », che ricevette il nome di « citocromo a_3 ».

Il solo citocromo facilmente separabile dalle sospensioni di tessuti è il citocromo *c*. Si tratta di una proteina relativamente piccola, con peso molecolare 13 000 e con un atomo di ferro nella molecola. Questo atomo di ferro fa parte di un gruppo « eme », lo stesso che si ha nell'emoglobina (vedi cap. 18). Si è scoperto, poi, che anche gli altri citocromi contengono ferro; questo, in ogni caso, fa parte di un gruppo eme o di uno molto simile.

I citocromi possono raggrupparsi con il nome di « emoenzimi ». La catalasi, ricordata nei precedenti capitoli, è un altro esempio di emoenzima, ma non ha la funzione dei citocromi. L'emoglobina è una emoproteina, ma non un emoenzima. (Non tutti gli enzimi che hanno atomi di ferro nella molecola sono emoenzimi. La deidrogenasi dell'acido succinico contiene ferro, che però non fa parte di un gruppo eme).

Quando la catena dei portatori di idrogeno, la « catena respiratoria », fu scoperta, risultò immediatamente chiaro che i citocromi dovevano farne parte. Essi si trovano in tutte le cellule, eccezion fatta per certe cellule batteriche che sono « anaerobi obbligati »; cioè che *non possono* vivere in presenza di ossigeno. Il fatto che queste cellule non abbiano citocromi e anche non possano utilizzare l'ossigeno è una prova a favore del ruolo dei citocromi nella catena della respirazione.

Allora ogni sostanza che interferisce con l'attività dei citocromi e, in particolare, che impedisce la trasformazione dello ione ferroso a ione ferrico, interrompendo il trasferimento degli elettroni, fa cessare l'assorbimento di ossigeno. Il gruppo cianuro ($-C \equiv N$) in composti come l'acido cianidrico (HCN) e cianuro di potassio (KCN) blocca il ferro nella sua forma ferrosa e quindi interrompe la respirazione. (Per questa ragione il gruppo cianuro è tanto velenoso).

La posizione dei citocromi nella catena della respirazione si può giudicare dai potenziali di ossidazione, che sono dati nella tabella 10. Apparentemente vengono dopo le flavine, ricevendo gli elettroni degli atomi di idrogeno e passandoli, mediante trasformazione dello ione ferroso a ione ferrico, da *b* a *c* ad *a* e a_3. Presumibilmente anche gli atomi di idrogeno vengono trasmessi, ma non sono noti i dettagli del processo.

Ad un certo punto, poi, la catena finirà; l'idrogeno deve combinarsi con l'ossigeno e ciò avviene allo stadio del citocromo a_3. Il sistema ossigeno-acqua ha un potenziale di ossidazione di $+0,80$ e finalmente siamo arrivati. Il citocromo a_3 può usare l'ossigeno come accettore del-

Tabella 10. *Potenziali di ossidazione*

Sistema di ossido-riduzione	*Potenziale di ossidazione*
DPN/DPN · 2H	— 0,32
FAD/FAD · 2H	— 0,22
$b(Fe^{+++})/b(Fe^{++})$ *	— 0,05
$c(Fe^{+++})/c(Fe^{++})$ *	+ 0,25
$a(Fe^{+++})/a(Fe^{++})$ *	+ 0,29
$a_3(Fe^{+++})/a_3(Fe^{++})$ *	+ 0,30

* citocromi

l'idrogeno, con susseguente formazione di acqua *e non* di perossido di idrogeno (è l'enzima che catalizza la rottura del legame O — O). Questo è un esempio di « ossidasi » e il nome più comune del citocromo a_3 è « citocromossidasi ».

Infine, con la formazione di acqua, la catena della respirazione si chiude. Ma, ancora una volta, perché è necessaria una catena così lunga? Perché c'è bisogno di un così alto numero di coenzimi e gruppi prostetici per il trasferimento degli atomi di idrogeno dal substrato all'ossigeno? La deidrogenazione dei composti rappresenta, come ho già detto, una diminuzione di energia libera variante da 35 a 70 chilocalorie per mole, ma ciò non può essere di alcuna utilità all'organismo se, almeno in parte, non è convertita nella formazione di legami fosfati ad alta energia.

Per quanto se ne conosce, una sola reazione non può produrre più di un legame fosfato ad alta energia. Poiché quest'ultimo ha bisogno solo di 8 chilocalorie per mole, la conversione dell'energia di una deidrogenazione ad un solo legame fosfato sprecherebbe circa sette ottavi dell'energia libera.

Con una catena di respirazione così lunga i tessuti distribuiscono la diminuzione di energia libera in diversi stadi, molti dei quali possono servire per la formazione di legami fosfati ad alta energia. Negli anni cinquanta si è dimostrato che una singola deidrogenazione in media dà luogo a tre di tali legami fosfati. L'efficienza è, così, almeno del 35%. Naturalmente sarebbe desiderabile sapere in quale gruppo della catena essi si formano. Informazioni di questo tipo si possono ottenere studiando brevi tratti della catena.

Così un sistema che contiene la deidrogenasi dell'acido lattico produrrà tre legami fosfati ad alta energia per ogni molecola di acido lattico consumata. D'altra parte, un sistema che contiene la deidrogenasi dell'acido

ATP ATP ATP

substrato → DPN → FAD → Cyt. b → Cyt. c → Cyt. a → Cyt. a_3 → O_2

trasferimento degli atomi di idrogeno

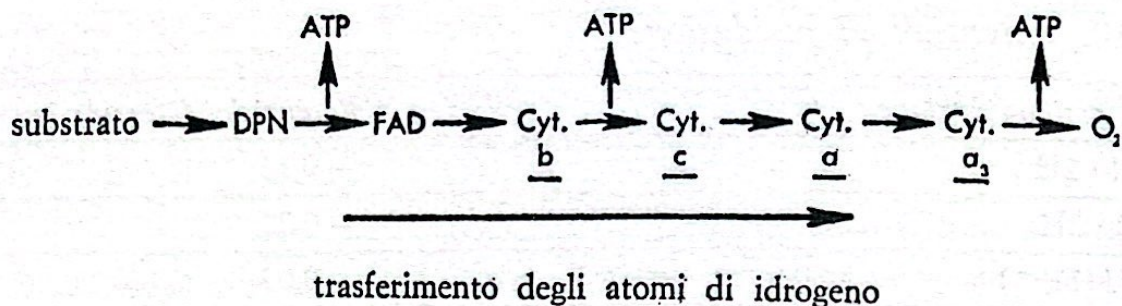



Fig. 75. La fosforilazione ossidativa.

succinico ne produrrà solo due per ogni molecola di acido succinico consumato. La deidrogenasi dell'acido succinico è un flavoenzima, così che nella deidrogenazione dell'acido succinico viene evitato il passaggio attraverso il piridin-enzima. Poiché viene pure tralasciato un legame fosfato ad alta energia, sembra ragionevole assumere che un tale legame si debba produrre ordinariamente nel passaggio da DPN a FAD.

Con l'aggiunta di opportune sostanze chimiche al sistema respiratorio è possibile interrompere la catena nei vari punti, riducendo il numero dei legami fosfati ad alta energia prodotti successivamente.

Come risultato delle varie tappe della produzione, è possibile immaginare una rappresentazione come quella mostrata in figura 75.

Tuttavia le reazioni che danno luogo alla « fosforilazione ossidativa » (cioè la produzione di legami fosfati ad alta energia, attraverso l'ossidazione costituita dal trasporto di atomi di idrogeno) sono ancora sconosciute. E se questo libro ha dato l'impressione che tutti i problemi siano stati risolti, questo esempio fra tanti mostra chiaramente che non è affatto vero. Senza conoscere i dettagli esatti della produzione dei gruppi fosfati ad alta energia è tuttavia possibile contarne il numero prodotto in ogni stadio del catabolismo dell'acido lattico, e i risultati sono riassunti in figura 76.

Come vedete, il catabolismo dell'acido lattico, fino ad anidride carbonica e acqua, che nel calorimetro rappresenta una diminuzione di energia libera di 325 chilocalorie per mole *, dà luogo alla formazione di 18 molecole di ATP. Contando ogni legame fosfato ad alta energia che si è formato, come un aumento di energia libera di 8 chilocalorie per mole, vi è stato un accumulo totale di energia chimica di 144 chilocalorie per

* Nel capitolo 20 abbiamo parlato di 650 chilocalorie; però allora ci si riferiva a due molecole di acido lattico.

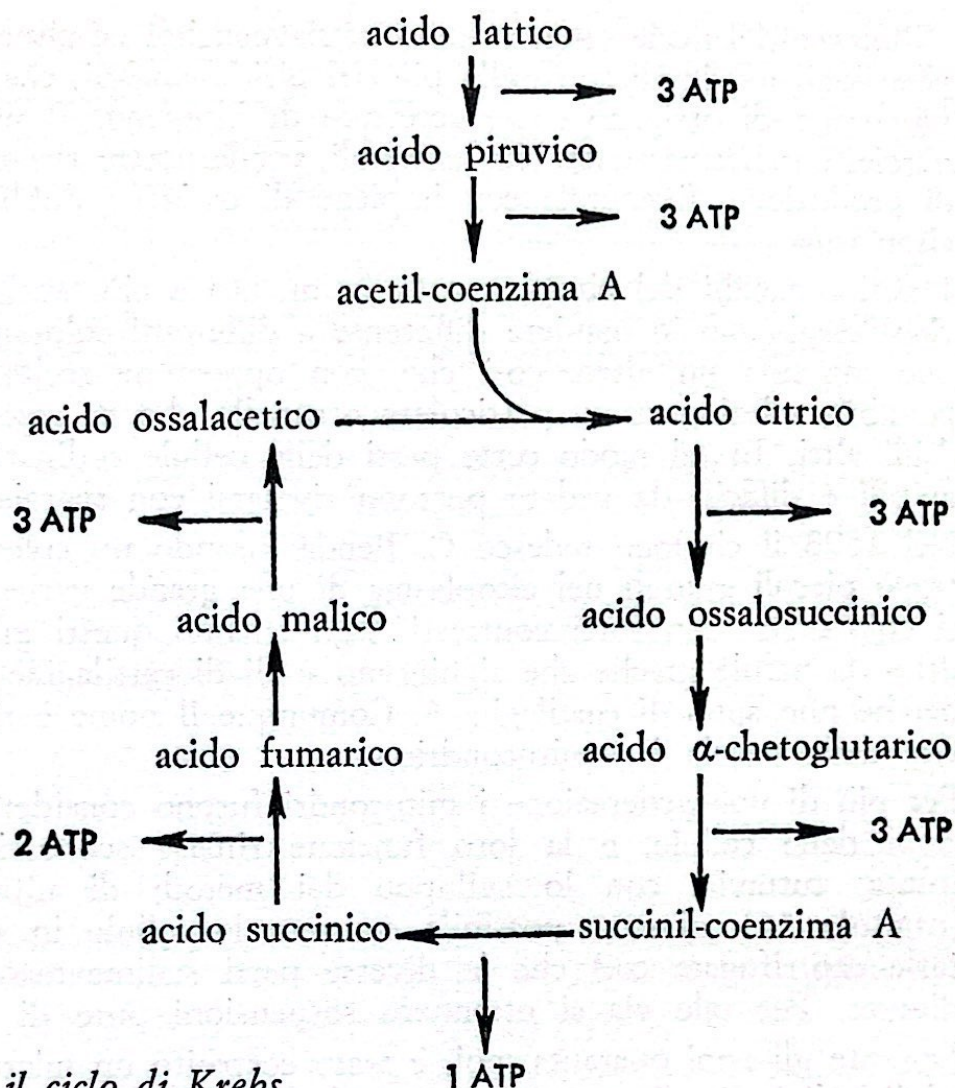



Fig. 76. ATP e il ciclo di Krebs.

ogni mole di acido lattico catabolizzata. Ora 144 chilocalorie su 325 rappresenta una efficienza del 45%, del tutto rispettabile.

In quale parte delle cellule avviene questa « fosforilazione ossidativa »? In nessuna parte di questo libro ho tentato di descrivere la cellula o di dare una idea della sua struttura complessa. E la sua struttura è molto complessa, poiché essa possiede regioni differenziate (« organelli ») con proprietà differenziate, che si rivelano tanto più complicate quanto più i citologi raffinano i loro strumenti di indagine.

Ogni cellula completa ha una piccola parte interna, il nucleo della cellula, separato dal resto della cellula (« citoplasma ») da una sottile membrana. Il primo compito del nucleo è la riproduzione e il trasferimento dei geni che controllano le caratteristiche chimiche, dalle cellule madri alle cellule figlie *. Però non è interessato alla produzione di energia e

* Per dettagli su questo argomento consiglio il mio libro *The Wellsprings of Life.*

all'interno del nucleo non vi sono né flavoenzimi né citocromi. Le deidrogenazioni non implicano nulla più dei piridin-enzimi, che, essi stessi, non fanno uso di ossigeno come accettore di idrogeno. Il nucleo è, in altre parole, un sistema anaerobico e quindi, per le nostre ricerche sulle reazioni di produzione di energia con impiego di ossigeno dobbiamo volgerci al citoplasma.

I vari organelli del citoplasma (e in quanto a ciò, anche quelli del nucleo) reagiscono in maniera differente a differenti coloranti, assorbendone uno ma non un altro, così che, con opportune scelte di coloranti, è possibile selezionare un particolare organello che ne assorbe, a differenza degli altri. In tal modo certe parti delle cellule ordinariamente indistinguibili e difficili da vedere possono rivelarsi con sgargianti colori.

Nel 1898 il citologo tedesco C. Benda, usando un colorante complesso, trovò piccoli granuli nel citoplasma di una grande varietà di cellule, che si coloravano con forti contrasti. Egli chiamò questi granuli « mitocondri » da parole greche che significano « fili di cartilagine », nome infelice perché non sono di cartilagine *. Comunque il nome è rimasto. Il singolare della parola è « mitocondrio ».

Per più di una generazione i mitocondri furono considerati semplici porzioni delle cellule, e la loro funzione rimase sconosciuta. Negli anni trenta, tuttavia, con lo sviluppo dei metodi di ultracentrifugazione, (*capitolo 16*), divenne possibile spezzare le cellule in vari modi e poi farle centrifugare così che le diverse parti sedimentassero con velocità diverse. Per tale via si ottennero sospensioni pure di mitocondri.

Durante gli anni quaranta, poi, è stato costruito un microscopio con possibilità di ingrandimento senza precedenti. Invece di usare raggi luminosi focalizzati da lenti, si usa un fascio di elettroni focalizzati da campi magnetici. Tali « microscopi elettronici » sono stati impiegati per studiare la struttura dei mitocondri, che hanno dimensioni di pochissimi micron e rappresentano quindi solo qualche millesimo della cellula stessa.

Il microscopio elettronico ha rivelato che il mitocondrio è circondato da una doppia membrana che si sfrangia all'interno dell'organello dividendolo in porzioni e riducendone la struttura ad una distribuzione quasi essenzialmente superficiale.

Si è scoperto che sospensioni di mitocondri catalizzano tutte le reazioni del ciclo di Krebs. È chiaro, allora, che sono i mitocondri ad immagazzinare l'energia delle cellule; le loro membrane sono conglomerati di tutti

* I mitocondri hanno generalmente un aspetto di granuli e possono allinearsi in serie dall'aspetto filamentoso, che prendono il nome di « condriomiti ». Poiché in greco, « mitos » significa « filo » e « condros » ha anche il significato di « granello, piccola massa rotondeggiante », sembra che il termine mitocondrio sia appropriato (*N.d.T.*).

gli enzimi e coenzimi necessari per il catabolismo delle sostanze alimentari e per produrre legami fosfati di alta energia. Si è stimato che un singolo mitocondrio può contenere anche 10 000 singoli complessi, ciascuno capace di condurre a termine un catabolismo completo, prendendo atomi di idrogeno e formando legami fosfati ad alta energia.

Si deve ancora raggiungere una conoscenza completa della struttura molecolare nei mitocondri, e ciò richiede mezzi di indagine sempre più raffinati. Sono già realizzabili, comunque, strumenti di ricerca che possono scendere fino al livello molecolare, e il futuro sembra promettente.

Capitolo 24

Le vie si congiungono

Negli ultimi quattro capitoli abbiamo trattato, in un modo o nell'altro, del catabolismo del glucosio, prima in acido lattico per glicolisi anaerobica e poi in anidride carbonica e acqua attraverso il ciclo di Krebs. Questo non significa che tali processi siano i soli a disposizione dell'organismo per formare legami ad alta energia e immagazzinare energia chimica.

Per esempio, nei primi degli anni cinquanta il biochimico inglese F. Dickens, e altri, hanno mostrato che in una varietà di piante e microorganismi, e anche in qualche tessuto animale, il glucosio può essere catabolizzato fino ad uno stadio con tre atomi di carbonio per una via diversa dalla glicolisi anaerobica. Questo nuovo processo, che si raccorda circa a metà strada con l'ordinario processo della glicolisi, è spesso chiamato « Dickens shunt » *. Esso procede attraverso zuccheri a cinque e a quattro atomi di carbonio, e non è anaerobico; fa uso della catena della respirazione e dell'ossigeno atmosferico.

L'importanza di una via alternativa è duplice. In primo luogo, se qualche volta capita che un processo non possa avere luogo regolarmente, l'organismo non resta completamente senza risorse. Esso può continuare il funzionamento attraverso l'altro processo, anche se « zoppicando ».

In secondo luogo, ogni processo catabolico fornisce non solo energia ma anche un certo numero di composti intermedi del metabolismo. Questi possono servire per effettuare molte reazioni anaboliche. I vari componenti del ciclo di Krebs, per esempio, possono servire come base per la formazione di alcuni aminoacidi. L'acido ossalacetico, con l'aggiunta di un gruppo aminico, diventa acido aspartico; l'acido α-chetoglutarico, con lo stesso trattamento, diventa acido glutamico (questa è la ragione per cui questi due aminoacidi non sono essenziali nella dieta).

* O « ciclo dei pentoso-fosfati » (*N.d.T.*).

Vi sono, dunque, dei vantaggi nella moltiplicazione dei processi metabolici, poiché l'organismo viene rifornito con un numero maggiore di unità strutturali.

Il « Dickens shunt » fornisce all'organismo parecchi zuccheri con cinque atomi di carbonio e altri composti di questo genere. Essi vengono usati per la costruzione di tutte le importanti molecole giganti degli acidi nucleici, che contengono zuccheri con cinque atomi di carbonio come parte integrale della loro molecola.

La glicolisi anaerobica e il ciclo di Krebs rimangono comunque i più importanti processi di catabolismo del glucosio e non vale la pena di entrare nei dettagli degli altri processi.

Anche con ciò, tuttavia, i capitoli sul catabolismo sono incompleti. Infatti è stato trattato solo il catabolismo del glucosio. Ma nel capitolo 19 si è detto che anche i lipidi e le proteine, in modo particolare i primi, sono sorgenti di energia molto importanti. Come vengono impiegati? Certamente non allo stesso modo dei carboidrati.

Bene, vediamo come.

Nel primo decennio del ventesimo secolo, quando Harden e Young iniziarono lo studio del catabolismo intermedio del glucosio, il biochimico tedesco Franz Knoop fece la stessa cosa per il catabolismo intermedio dei lipidi.

Knoop usò la tecnica di nutrire dei cani con opportuni cibi e di studiare poi il materiale espulso nell'urina. Nel fare questo, però, egli aggiunse un accorgimento di grande importanza. Se Knoop avesse nutrito i cani di lipidi, questi avrebbero semplicemente espulso acqua e anidride carbonica e non ci sarebbe stato nessun mezzo per decidere quali molecole di acqua o anidride carbonica venivano dai lipidi e quali no. Ci voleva qualche cosa che potesse marcare le molecole dei lipidi così che se ne potessero identificare senza dubbi i prodotti finali. A questo scopo Knoop nutriva i cani con i « fenil-derivati » di acidi grassi.

Spieghiamo che cosa significa questo. Gli acidi grassi sono i prodotti principali della digestione dei lipidi. Le loro molecole consistono di lunghe catene di gruppi di idrocarburi, usualmente costituite di sedici o diciotto atomi di carbonio, dei quali quello che si trova ad un estremo fa parte di un gruppo carbossilico. Un acido grasso comune, con diciotto atomi di carbonio, è l'« acido stearico ».

Se si tratta uno di tali acidi in modo da collegare un anello benzeico alla sua catena, dalla parte opposta a quella in cui si trova il gruppo carbossilico, si ottiene, un fenil-derivato (*figura 77*).

Un fenil-derivato di un acido grasso costituisce per l'organismo qualche cosa di molto difficile da alterare. Non vi sono enzimi, in un cane (o in

acido stearico

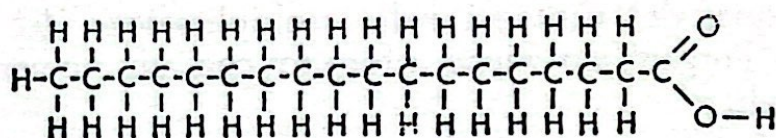
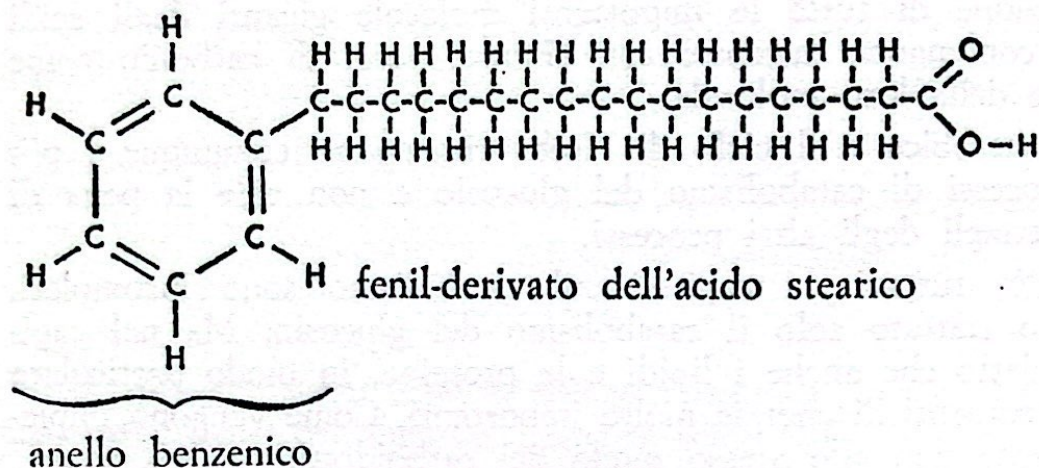
fenil-derivato dell'acido stearico

anello benzenico

Fig. 77. Fenil-derivati degli acidi grassi.

un uomo) che possano rompere un anello benzenico o trasformarlo in una catena di atomi di carbonio. L'anello benzenico nell'acido grasso è molto stabile. I tessuti del cane possono catabolizzare l'acido grasso ma devono sbarazzarsi dell'anello benzenico (con ogni frammento di acido grasso che sia rimasto attaccato ad esso) per secrezione nell'urina. Cercando i composti con un anello benzenico nell'urina dei cani. Knoop poteva essere ragionevolmente sicuro di poter identificare i resti degli acidi grassi che aveva dato da mangiare ai cani.

In questo modo gli acidi grassi erano stati marcati; Knoop aveva, dunque, a disposizione un « tracciante » (cioè qualche cosa mediante cui poter seguire le vicissitudini di un composto durante il metabolismo). Prima di descrivere i risultati ottenuti da Knoop, però, vorrei seguire la storia dei « traccianti » poiché essi hanno assunto grande importanza nelle tecniche della biochimica.

L'obiezione immediata alla tecnica di Knoop fu che egli aveva introdotto nell'organismo dei composti che esso non poteva elaborare, che erano, cioè, « non fisiologici ». Anche se non erano tossici e lasciavano l'organismo in perfetta salute, come si poteva essere sicuri che non ne avrebbero alterato i processi catabolici? Potrebbe darsi che il benzene inibisca qualche importante enzima. In altre parole, come si può essere certi che il metabolismo che si ha in presenza di un « tracciante » sia lo stesso di quando questo non c'è?

La soluzione ideale sarebbe di usare un composto « marcato » indistin-

guibile per l'organismo, ma non per lo sperimentatore, dal composto normale. Questo sembrerebbe un chiedere un po' troppo, ma avvenne, per uno dei casi più fortunati nella storia della scienza, che dieci anni dopo gli esperimenti di Knoop, fosse scoperta l'esistenza degli isotopi.

Nel 1913 il fisico inglese Frederick Soddy mostrò che gli atomi di un dato elemento non erano necessariamente identici fra loro. Tutti quanti avevano lo stesso numero di protoni nel nucleo e quindi di elettroni nelle orbite e di conseguenza avevano le stesse proprietà chimiche (*capitolo 17*). Però, atomi dello stesso elemento potevano avere un numero diverso di neutroni nel nucleo, così che differivano nel peso atomico. Essi erano isotopi dello stesso elemento.

Per esempio, alcuni atomi di carbonio hanno il nucleo che contiene sei protoni e sei neutroni e hanno così peso atomico 12, mentre altri, con sei protoni e sette neutroni hanno peso atomico 13. Simbolicamente tali isotopi vengono rappresentati come ^{12}C e ^{13}C.

Ciascuno di essi ha sei elettroni; due in uno strato interno e quattro in uno esterno; di conseguenza hanno le stesse proprietà chimiche. L'organismo non può distinguere i composti che contengono l'uno da quelli che contengono l'altro.

Nel 1919, il fisico inglese Francis William Aston costruì lo « spettrografo di massa », uno strumento che fa curvare la traiettoria degli ioni in un campo magnetico. Quanto maggiore è la massa degli ioni tanto maggiore è il raggio di curvatura. Con questo metodo si possono separare isotopi dello stesso elemento e, nel nostro caso, ioni contenenti ^{12}C da ioni contenenti ^{13}C. Ciascuno di tali gruppi, avendo una curvatura differente, formerà una immagine, separata da quella degli altri, su di una lastra fotografica e si può misurare la quantità di ciascun isotopo dall'entità dell'annerimento sulla pellicola. Si può vedere, allora, che il carbonio ordinario è costituito per il 98,9% di ^{12}C e per l'1,1% di ^{13}C.

Supponiamo, ora, di poter separare un composto con tutti gli atomi di carbonio del tipo ^{13}C. Per l'organismo questo fa poca differenza. Sarà trattato come lo sarebbe ogni altro composto dello stesso tipo con ^{12}C. La sostanza con ^{13}C potrà essere convertita in un'altra sostanza che conterrà una quantità anormalmente grande di ^{13}C. Ogni composto che contiene un tale eccesso di ^{13}C sarà derivato da quello originale che era stato marcato con questo isotopo. Bruciando i vari composti fino ad ottenere anidride carbonica e facendo passare il gas attraverso lo spettrografo di massa, in opportune condizioni, lo sperimentatore può rivelare ogni quantità anormale di ^{13}C presente. Sulla base di questo dato si può iniziare una catena di ragionamenti per chiarire il processo metabolico che il composto ha subìto.

Sebbene tutto ciò sia molto facile a dirsi, è molto difficile a farsi. È

necessario ottenere alte concentrazioni di isotopi relativamente rari come ^{13}C, costruire con essi dei composti, ottenerne altri dall'organismo in ragionevole stato di purezza e infine usare la tecnica, piuttosto difficile, dello spettrografo di massa. Queste difficoltà fecero sì che l'uso degli isotopi conservasse una scarsa importanza fino al 1932, quando il chimico americano Harold C. Ure, scoprì il « deuterio », o « idrogeno pesante ».

Mentre l'idrogeno ordinario ha un nucleo costituito di un protone, e quindi ha peso atomico 1, il deuterio ha un nucleo costituito di un protone e un neutrone, così che ha peso atomico 2. Si usano i simboli ^{1}H e ^{2}H rispettivamente. Mentre la differenza di massa fra ^{12}C e ^{13}C è uno su dodici, ossia l'otto per cento, nel caso di ^{1}H e ^{2}H si tratta del 100%.

Una così grande differenza percentuale di massa presenta molti vantaggi. Gli isotopi più pesanti reagiscono alla stessa maniera di quelli più leggeri ma con maggiore lentezza. Per elementi diversi dall'idrogeno la differenza è trascurabile; per l'idrogeno, invece la differenza di massa è così grande che il deuterio è molto più lento. L'acqua che contiene deuterio nella sua molecola (« acqua pesante ») distilla ed elettrolizza molto più lentamente. Se si distillano o si elettrolizzano grandi quantità di acqua, alla fine rimane per la maggior parte acqua pesante. Con essa si possono preparare composti organici ricchi di deuterio. I prodotti finali, a loro volta ricchi di deuterio, si possono rivelare e analizzare abbastanza agevolmente con lo spettrografo di massa.

Nel 1935 il chimico americano, di origine tedesca, Rudolf Schoenheimer usò il deuterio per marcare gli acidi grassi proprio come Knoop, una generazione prima, aveva usato l'anello benzenico. Più avanti, col perfezionarsi delle tecniche, Schoenheimer usò « l'azoto pesante » ^{15}N (gli atomi di azoto ordinario hanno peso atomico 14) per marcare gli aminoacidi. Come risultato di questi esperimenti egli mostrò che i costituenti dell'organismo sono estremamente attivi. Anche dove non ci sono variazioni complesse visibili all'occhio del chimico, vi sono costantemente cambiamenti e trasferimenti, associazioni e dissociazioni, assestamenti e riassestamenti degli atomi.

Ma anche così, la tecnica degli isotopi traccianti rimase poco utile. Una volta marcato un composto con un isotopo, quando questo era somministrato all'organismo, veniva distribuito in tutte le sostanze del corpo e il susseguente isolamento dell'isotopo raro rimaneva una cosa molto delicata e richiedeva molto tempo.

Di nuovo ci fu una via di uscita. Alcuni isotopi sono costituiti di atomi con nuclei contenenti delle combinazioni protone-neutrone che non sono stabili. Essi emettono vari tipi di particelle subatomiche in misura cal-

colabile. Per esempio, il ^{14}C, con un nucleo fatto di sei protoni e otto neutroni emette elettroni veloci trasformandosi in ^{14}N (isotopo comune dell'azoto). In un periodo di circa cinquemila anni una data quantità di ^{14}C, in seguito al decadimento in ^{14}N, si dimezza.

Tali nuclei si chiamano radioattivi. Se si somministra all'organismo un composto con ^{14}C, questo si comporterà come gli ordinari ^{12}C e ^{13}C, stabili per quello che riguarda il metabolismo, ma lascerà una traccia per mezzo delle particelle che emette, traccia che si può seguire facilmente. Il ^{14}C può essere individuato anche quando si trova in quantità piccolissime.

Resta il problema di ottenere una buona scorta di isotopi radioattivi. Prima della seconda guerra mondiale si avevano a disposizione solo gli atomi radioattivi per natura, ma, sfortunatamente, per la maggior parte erano isotopi di elementi estranei all'organismo, che non intervengono nel metabolismo.

Durante la seconda guerra mondiale, però, fu costruito un reattore nucleare e si poterono ottenere, in quantità relativamente alte, isotopi non presenti ordinariamente in natura. Da allora in poi in tutti gli studi del metabolismo si è fatto largo uso di ^{14}C, ^{3}H, ^{24}Na e altri isotopi radioattivi per marcare i composti. Senza di essi i biochimici avrebbero vita molto più difficile.

Ma ora torniamo a Knoop e ai suoi esperimenti.

Quando Knoop nutriva i suoi cani con acidi grassi, aventi un numero pari di atomi di carbonio e marcati come si è detto, trovava nelle urine un anello benzenico al quale era attaccato un gruppo con due atomi di carbonio; si trattava di un composto chiamato « acido fenilacetico ». Questo, a sua volta, era legato a una molecola di glicina. Quando invece li nutriva con acidi grassi contenenti un numero dispari di atomi di carbonio, trovava un anello benzenico a cui era legato un gruppo carbossilico e con un solo atomo di carbonio (« acido benzoico ») e questo atomo di nuovo era unito a una molecola di glicina (*figura 78*). L'addizione di glicina è un metodo comune dell'organismo per eliminare più agevolmente le molecole non desiderate attraverso i reni e così Knoop non si occupò di essa e considerò solo l'acido fenilacetico e l'acido benzoico.

Per spiegare i risultati Knoop suggerì che la lunga catena dell'acido grasso si spezzasse in gruppi di due atomi di carbonio, partendo dall'estremo in cui era il gruppo carbossilico. Quando il numero di atomi di carbonio era pari, l'ultimo pezzo consisteva di due atomi di carbonio legati all'anello del benzene (un legame che l'organismo non può spezzare). Quando il numero totale era dispari, l'ultima porzione consisteva in un atomo di carbonio legato all'anello benzenico.

Sembrò anche logico che gli acidi grassi fossero costruiti con gruppi di

acido grasso marcato
catena pari (sei C)

acido grasso marcato
catena dispari (cinque C)

acido fenilacetico

acido benzoico

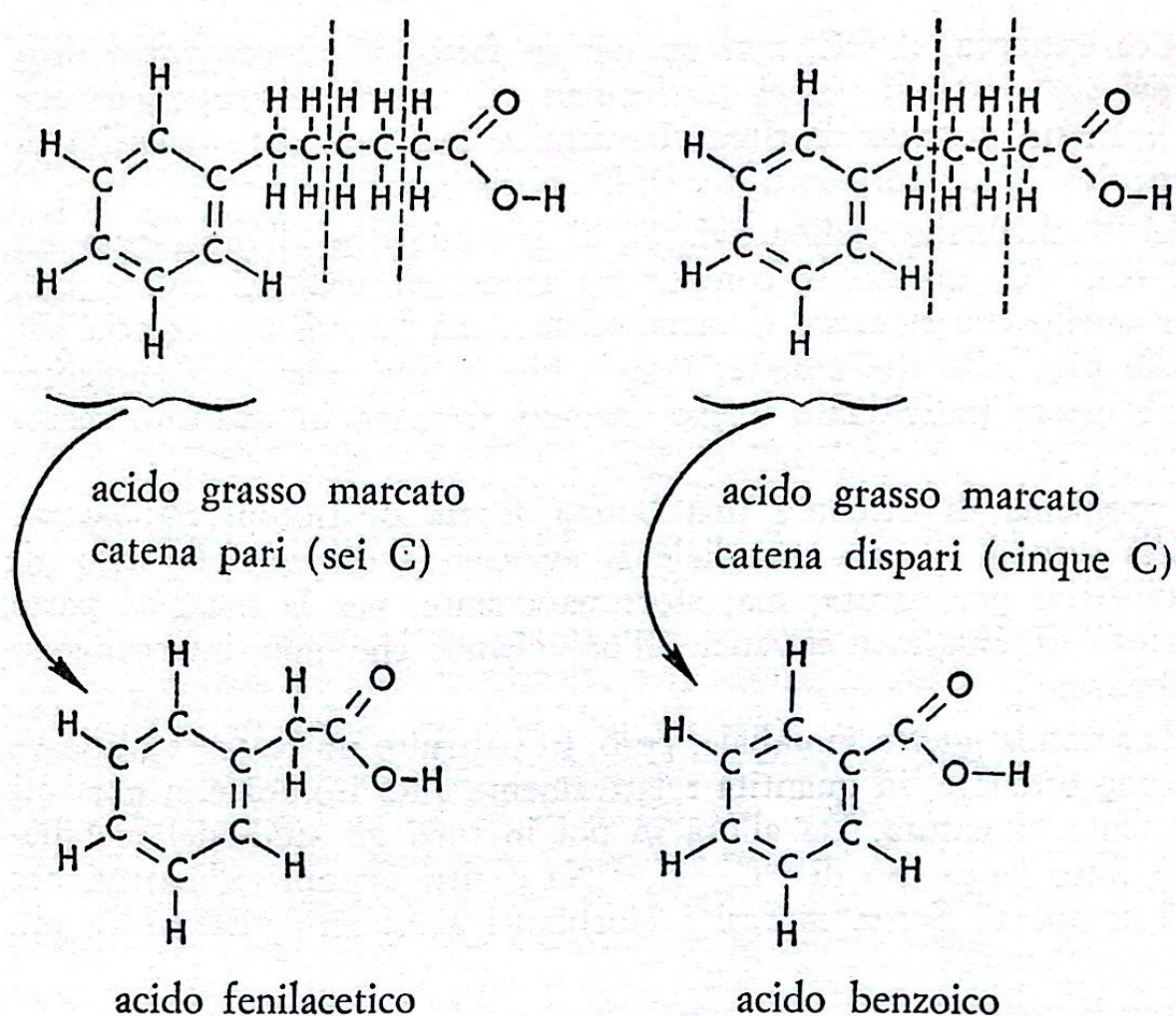
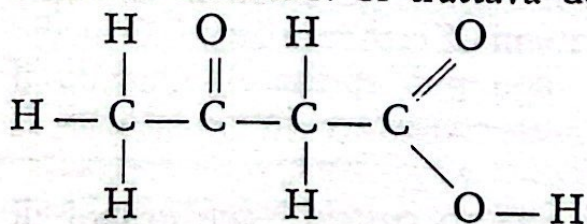



Fig. 78. Il catabolismo degli acidi grassi.

due atomi di carbonio. Partendo da un tale gruppo e sommandone ad esso altri uguali, si possono ottenere soltanto catene di atomi di carbonio in numero pari; in effetti si osserva che gli acidi grassi che costituiscono i lipidi di tutte le forme di vita contengono sempre un numero pari di atomi di carbonio. Gli acidi grassi con diciotto e sedici atomi di carbonio sono estremamente comuni in natura, mentre un acido grasso con diciassette atomi di carbonio non esiste. (Gli acidi grassi con un numero dispari di atomi di carbonio con cui Knoop nutriva i suoi cani erano prodotti in laboratorio).

Due anni dopo il biochimico tedesco Gustav Embden introdusse un altro accorgimento. Egli trovò che quando si mescolava un po' di tessuto epatico con gli acidi grassi si trovava in soluzione un residuo con quattro atomi di carbonio. Si trattava dell'acido « acetacetico »:

```
  H   O   H     O
  |   ‖   |    //
H—C—C—C—C
  |       |    \
  H       H     O—H
```

Questa e molte altre sostanze simili sono chiamate « corpi chetonici » poiché nell'acido acetacetico c'è il gruppo C = O (gruppo chetonico). L'acido acetacetico è un esempio di acido grasso da cui può staccarsi, come spiegheremo più avanti, un gruppo con due atomi di carbonio. Questo rafforzava l'originaria supposizione di Knoop.

I corpi chetonici non sono presenti in quantità percettibili nel sangue e nell'urina degli animali sani, anche se il fegato isolato li produce; si trovano, però, nel sangue e nelle urine dei diabetici. Poiché il diabete è in primo luogo una irregolarità nel metabolismo dei carboidrati, il fatto che abbia effetti così marcati sui corpi chetonici, che sono un prodotto del metabolismo dei lipidi, mostra l'interconnessione esistente fra i due processi metabolici.

Malgrado questa scoperta, i dettagli del catabolismo degli acidi grassi rimasero oscuri fino al giorno in cui non si cominciò a fare uso delle tecniche isotopiche. I biochimici, infatti, poterono scrivere con una certa sicurezza le equazioni del processo non prima del 1951.

La conoscenza attuale conferma le supposizioni originali di Knoop e cioè che la catena iniziale dell'acido grasso si spezza in parti che contengono due atomi di carbonio, partendo dall'estremo in cui si trova il gruppo carbossilico. Si aggiungono, poi, altri due fatti. Primo, che l'acido grasso condensa con il coenzima A, prima di subire il catabolismo. Secondo, che la decomposizione della catena in frammenti avviene in quattro stadi (*figura 79*).

Il primo stadio è una deidrogenazione, con rimozione di un atomo di idrogeno da ciascuno dei due atomi di carbonio adiacenti al carbossile. Il secondo stadio è una idratazione, durante la quale si forniscono molecole di acqua che cedono un gruppo ossidrilico al secondo carbonio a partire dal carbossile (tale carbonio è chiamato « carbonio-β » e il processo si chiama β-ossidazione). Nel terzo stadio vengono estratti altri due atomi di idrogeno, così che il carbonio-β diventa parte di un gruppo chetonico. Osservando la formula dell'acido acetacetico si capisce che esso è prodotto in questo terzo stadio. Nel quarto stadio i due atomi di carbonio all'estremità si staccano dalla catena come acetilcoenzima A, e ciò che rimane è un altro acido grasso con due atomi di carbonio in meno, che ricondensa con il coenzima A e ricomincia il ciclo.

Questo è « il ciclo di ossidazione degli acidi grassi ». In verità si tratta di una spirale più che di un ciclo chiuso, poiché ad ogni giro non si ottiene ancora l'acido grasso iniziale, ma un altro con due atomi di carbonio in meno. In questo modo un acido grasso con diciotto atomi di carbonio, come l'acido stearico, risulterà trasformato in nove molecole di acetilcoenzima A.

L'acetilcoenzima A, una volta prodotto, si combinerà con l'acido ossala-

acido grasso a 6 atomi di carbonio (condensato con

acido grasso a 4 atomi di carbonio (condensato

acetil-coenzima A

2H

CoA-S-H

2H

H_2O

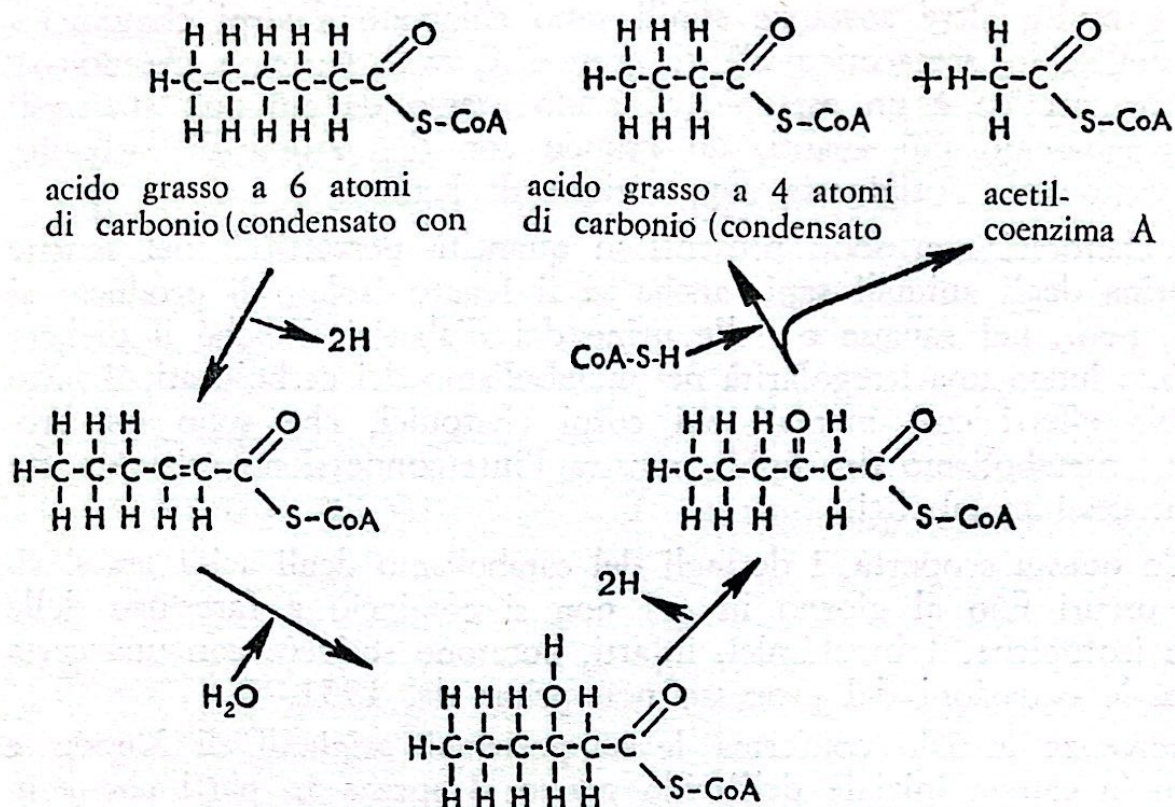



Fig. 79. Ciclo di ossidazione degli acidi grassi.

cetico per formare l'acido citrico ed entrare così nel ciclo di Krebs, che abbiamo visto nel capitolo precedente. Non ha importanza se l'acetilcoenzima A si forma nel catabolismo degli acidi grassi o in quello del glucosio, l'organismo non ci può dire nulla sulla sua storia passata (*figura 80*). L'acetilcoenzima A può ricombinarsi per formare di nuovo acidi grassi, percorrendo a ritroso il ciclo di ossidazione di questi ultimi. In altre parole due molecole di acetilcoenzima A possono condensare per formare acetacetilcoenzima A. Ad esso si aggiungono due atomi di idrogeno, si estrae una molecola d'acqua e si aggiungono altri due atomi di idrogeno. Si ottiene così un acido grasso con quattro atomi di carbonio. Aggiungendo altre molecole di acetilcoenzima A la catena si allunga.

Questo significa che l'acetilcoenzima A è né più né meno che l'« elemento base » la cui presenza è stata dedotta nel capitolo 19 come spiegazione logica del fatto che i cibi ricchi di amidi ingrassano e che il glucosio del sangue si può mantenere al livello normale facendo uso delle riserve di grasso del corpo.

La catena respiratoria interviene, evidentemente, anche nel catabolismo degli acidi grassi come in quello del glucosio. Per ogni ciclo del processo di ossidazione degli acidi grassi si hanno due deidrogenazioni. La prima

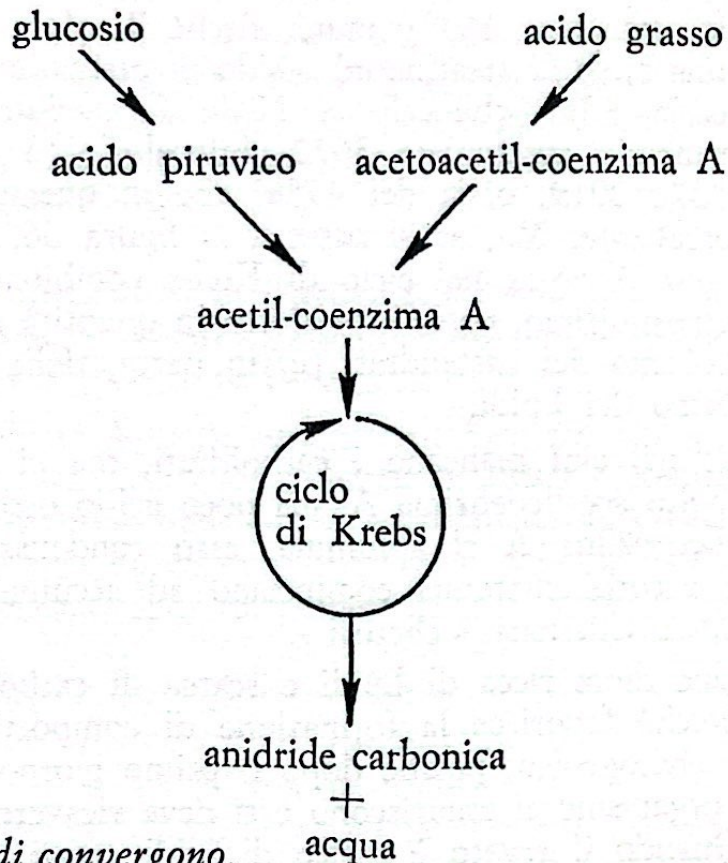



Fig. 80. I carboidrati ed i lipidi convergono.

è catalizzata da un flavoenzima e la seconda da un piridin-enzima. Si può supporre che nel primo caso si formino due molecole di ATP e nel secondo tre per fosforilazione ossidativa.

Per un acido grasso come l'acido stearico, con diciotto atomi di carbonio, sono necessari otto cicli per produrre nove molecole di acetilcoenzima A. Così la conversione dell'acido stearico in nove molecole di acetilcoenzima A produce 40 molecole di ATP. Se si osserva il diagramma del ciclo di Krebs (figura 66) si vede che, a partire dall'acetilcoenzima A in avanti, si ha la formazione di 12 molecole di ATP. Quindi nove molecole di acetilcoenzima A produrranno 108 molecole di ATP.

Così, passando dall'acido stearico ad anidride carbonica e acqua, si formano non meno di 148 molecole di ATP (108 + 40); e questo non è tutto. Una tipica molecola di lipide, come la « stearina », è costituita da un alcool con tre atomi di carbonio, la glicerina, condensato con tre molecole di acido stearico. Ciascuna di queste tre molecole di acido stearico formerà 148 molecole di ATP, per un totale di 444 molecole. La glicerina si può trasformare in acido piruvico, che può fornire 15 molecole di ATP, per un totale di 459 molecole per ogni molecola di acido stearico catabolizzata.

Ora, un grammo di lipidi libera 9 chilocalorie nella sua conversione ad anidride carbonica e acqua (*capitolo 14*). Una grammomolecola di

stearina pesa 891 grammi, sicché il calore prodotto dalla conversione di una mole di stearina ad ossido di carbonio e acqua è pari a 891 volte 9, ossia 8019 chilocalorie. Nella formazione di 459 molecole di ATP vengono accumulate 3672 chilocalorie (8 × 459). L'efficienza è così di 3672/8019, ossia del 45%, che in questo genere di cose è un valore eccellente. Ma, se si osserva la figura 66, ci si accorge che l'acetilcoenzima A entra nel ciclo di Krebs combinandosi con l'acido ossalacetico. Quest'ultimo, però, è prodotto in quantità apprezzabile soltanto dal metabolismo dei carboidrati (e, in parte, delle proteine) e *non* dal metabolismo dei lipidi.

Se nei cibi mancano i carboidrati, ma ci sono molti lipidi, si formerà molto acetilcoenzima A, ma poco acido ossalacetico. Man mano che l'acetilcoenzima A si accumula, esso condensa formando acido acetacetico, e i corpi chetonici cominciano ad accumularsi, portando ad una situazione chiamata « chetosi ».

Una dieta ricca di lipidi e scarsa di carboidrati è detta « chetogenica » poiché favorisce la formazione di composti chetonici. Anche il digiuno è chetogenico, poiché dopo il primo giorno le riserve di carboidrati dell'organismo si esauriscono e si deve ricavare energia per lo più dai lipidi. Quando il fegato è carico di acidi grassi, ma non di carboidrati, si ha nuovamente la chetosi, come fu scoperto da Embden.

Il digiuno o una dieta chetogenica non portano a gravi danni, poiché nessuna delle due cose è piacevole e normalmente non le si affronta volontariamente. E anche quando ci si trova in uno stato di chetosi, è sufficiente ingerire una piccola quantità di carboidrati per produrre un effetto « antichetogenico » e riportare tutto alla normalità. È nei diabetici che la chetosi comporta pericoli. Se questa malattia non viene curata, vi è uno scompenso permanente nel metabolismo dei carboidrati, che produce una sempre maggior diminuzione di acido ossalacetico e quindi un aumento continuo della chetosi. Sono gli effetti tossici dei corpi chetonici che provocano il coma finale e la morte dei diabetici.

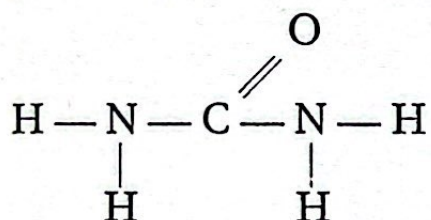
(Non tutti i lipidi hanno, come funzione principale, quella di produrre energia. Le molecole di lipidi di cui abbiamo parlato sono « lipidi semplici », costituiti di glicerina e acidi grassi. Ve ne sono altri detti « lipidi complessi », che contengono anche gruppi fosfati e gruppi azotati. Vi sono anche composti, come il « colesterolo », con le proprietà dei lipidi ma con struttura molecolare diversa.

Questi ultimi composti hanno funzioni specializzate nell'organismo. I lipidi contenenti fosfati costituiscono la membrana del mitocondrio, nella quale, come è stato detto nel capitolo precedente, sono immersi i vari enzimi del ciclo di Krebs e della catena respiratoria. Il colesterolo costituisce, invece, per la maggior parte, la guaina adiposa dei nervi.

I lipidi complessi e il colesterolo hanno un contenuto energetico eguale a quello dei lipidi semplici, ma la loro importanza nell'attività della cellula è tale che le loro riserve energetiche non vengono usate neppure nei casi estremi. Solo perché non hanno nessuna parte nella produzione di energia vengono trascurati in questo libro).

Consideriamo, ora, le proteine che, dopo la digestione entrano nell'organismo sotto forma di aminoacidi. Prima di essere utilizzati per la produzione di energia, questi vengono privati dell'azoto.

Nel 1773 il chimico francese G. F. Rouelle (maestro di Lavoisier) scoprì nell'urina un composto contenente azoto, che chiamò « urea ». Quando si cominciò a studiare la composizione delle proteine, all'inizio del diciannovesimo secolo, ci si accorse che l'urea era, per l'organismo, il mezzo più semplice per espellere l'azoto delle proteine. La sua formula è:

```
              O
             //
H — N — C — N — H
    |       |
    H       H
```

o, più semplicemente, NH_2CONH_2. L'urea fu al centro di due importanti conquiste della biochimica. Fu il primo composto organico che si poté sintetizzare, partendo dalla materia inorganica (*capitolo 13*). L'enzima che ne catalizza la decomposizione, inoltre, fu il primo ad essere cristallizzato (*capitolo 15*).

Il processo con cui l'organismo produce urea rimase sconosciuto per tutto il diciannovesimo secolo. Nel primo decennio del ventesimo secolo, quando Harden e Young da una parte e Knoop dall'altra iniziavano lo studio del metabolismo intermedio dei carboidrati e dei lipidi, il biochimico tedesco Albrecht Kossel e il suo collaboratore, l'inglese Henry Drysdale Dakin, si dedicavano al metabolismo intermedio delle proteine.

Essi scoprirono un enzima chiamato « arginasi » che catalizzava l'idrolisi dell'aminoacido « arginina »; si produceva urea secondo la reazione rappresentata in figura 81. Il rimanente della molecola di arginina è un aminoacido chiamato « ornitina », che è solo un intermediario nella formazione dell'urea e non fa parte delle varie molecole di proteine.

L'importanza dell'arginasi si è manifestata per molte vie. L'urea si produce nel fegato (e se a un animale si toglie il fegato, tale produzione si interrompe) e l'arginasi è più abbondante nel fegato. In tutti gli animali, come i mammiferi e gli anfibi, che producono urea, si trova dell'arginasi. Tutti gli animali che, come gli uccelli e i rettili, espellono altri prodotti finali contenenti azoto non hanno arginasi. Evidentemente

urea

ornitina

arginina acqua

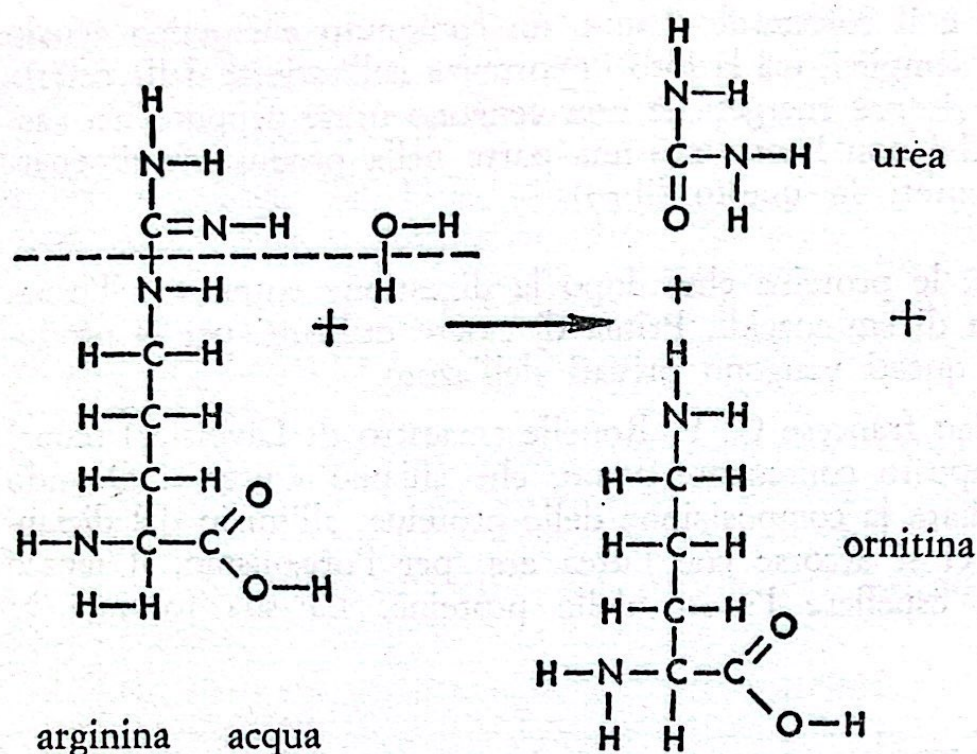



Fig. 81. L'idrolisi della arginina.

l'arginina e l'arginasi hanno una parte importante nel processo di produzione dell'urea.

Ma un uomo può produrre facilmente da dieci a trentacinque grammi di urea per giorno, senza che ne risulti diminuita la sua scorta di arginina. Questa deve, dunque, essere ricostituita a spese dell'ornitina.

Ciò fu dimostrato nel 1932, da Krebs e dal suo collaboratore K. Henseleit, usando porzioni di fegato. Essi trovarono che l'aggiunta di arginina stimolava la produzione di urea, come del resto ci si aspettava. Così pure avveniva se si aggiungeva ornitina, e questo consolidava l'ipotesi che il fegato potesse trasformarla in arginina. Infine essi trovarono che anche la « citrullina », composto simile per struttura all'arginina, stimolava la produzione di urea.

Per spiegare questo fatto Krebs e Henseleit proposero uno schema chiamato « ciclo dell'urea », rappresentato in figura 82. Come si può vedere in tale schema l'ornitina, la citrullina e l'arginina si rigenerano continuamente. Però si aggiunge al sistema una molecola di ammoniaca e una di anidride carbonica, nella conversione dell'ornitina in citrullina, e una seconda molecola di ammoniaca nella conversione della citrullina in arginina. Nell'idrolisi dell'arginina si produce anche una molecola di acqua, mentre negli altri due processi viene sottratta, così che in totale si ha la sottrazione di una molecola d'acqua. Viene infine sottratta una

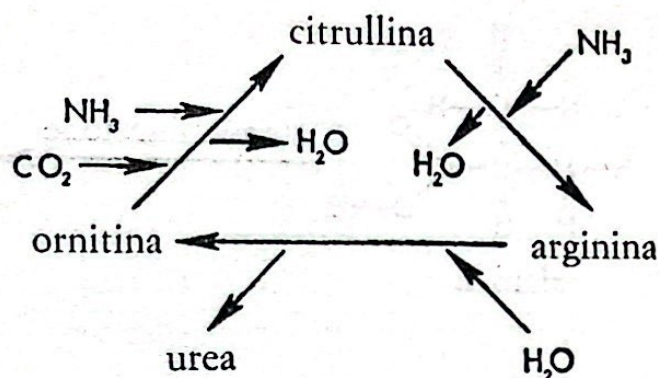



Fig. 82. Il ciclo dell'urea.

molecola di urea quando l'arginina si idrolizza. La reazione nel complesso si scrive:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

Questa versione del ciclo dell'urea è semplificata. Nessuno pensava, quando questo schema fu proposto, che le molecole di ammoniaca venissero fornite così, pure e semplici. L'ammoniaca è altamente tossica e quindi non è assolutamente possibile che sia presente nell'organismo, neppure per un momento. Non fu prima degli anni cinquanta, quando si usarono i metodi di analisi isotopica, che si poterono chiarire i dettagli del processo.

I gruppi contenenti azoto vengono forniti in forma di gruppi aminici, ottenuti dagli aminoacidi. Nella trasformazione dall'ornitina alla citrullina, l'acido glutamico (uno dei più comuni aminoacidi) fornisce sia un gruppo aminico che l'equivalente dell'anidride carbonica. Nel fare questo sfrutta un legame fosfato ad alta energia ricavato dall'ATP. Nella trasformazione dalla citrullina all'arginina, un altro aminoacido, l'acido aspartico, fornisce un gruppo aminico, di nuovo a spese dell'ATP.

La produzione di urea è dunque un processo che consuma energia. Per ogni ciclo dell'urea si consumano due molecole di ATP.

Va detto che l'acido glutamico e l'acido aspartico sono i soli aminoacidi che contribuiscono con i loro gruppi aminici alla formazione dell'urea. Nel decennio 1930, Schoenheimer, nel suo lavoro con l'^{15}N che ho già ricordato, mostrò che se marcava un solo aminoacido con ^{15}N, dopo un poco tutti quanti gli aminoacidi (eccetto la lisina che è un caso particolare) ne contenevano. Questo implicava che i gruppi aminici si potessero trasferire con grande facilità da un composto all'altro. Si scoprirono anche gli enzimi che catabolizzavano questi scambi (« transaminasi ») e i dettagli del processo. Dopo lo scambio (transaminazione), un atomo di ossigeno ($=O$) sostituisce il gruppo aminico ($—NH_2$) (*figura 83*).

(Le transaminasi sono esempi di enzimi che hanno come coenzima il

alanina → transaminazione → acido piruvico

acido aspartico → transaminazione → acido ossalacetico

acido glutamico → transaminazione → acido α-chetoglutarico

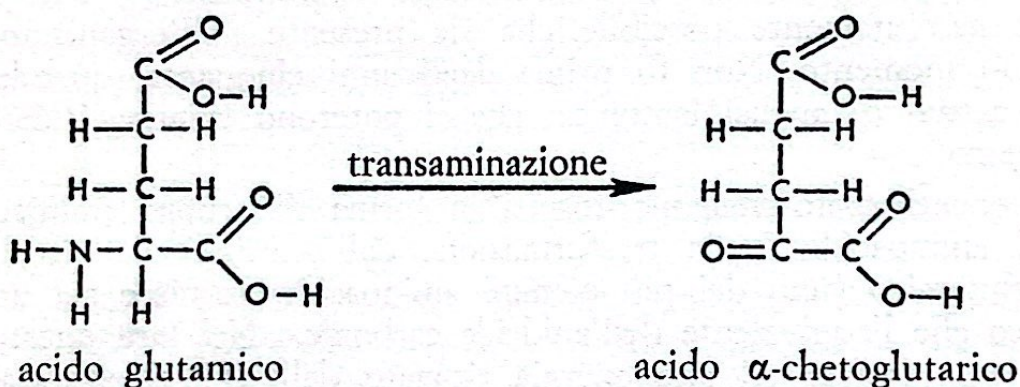
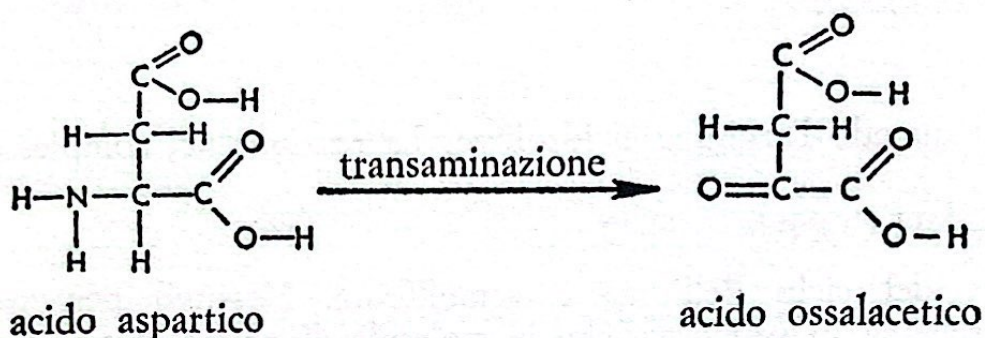
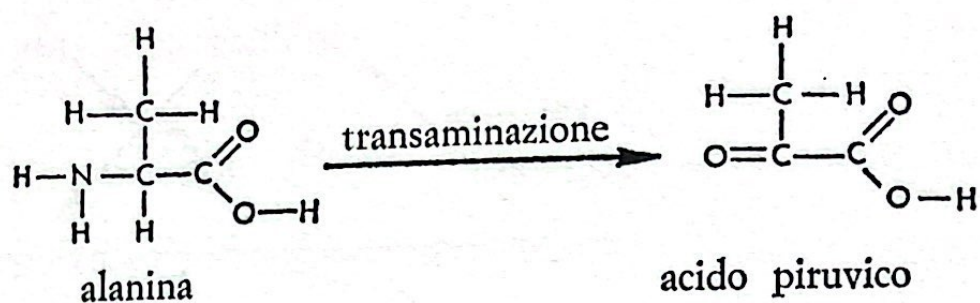



Fig. 83. Transaminazione.

« piridossal-fosfato ». Questo include un raggruppamento atomico che l'organismo non può sintetizzare; si tratta di un'altra vitamina B, la « piridossina »).

Il processo dei gruppi aminici si svolge, così, dai vari aminoacidi nella direzione dell'acido glutamico e dell'acido aspartico e infine, da questi, al ciclo dell'urea. Quegli aminoacidi che contengono altri atomi di azoto o anche di solfo si servono di essi attraverso altri processi che non tratteremo. È sufficiente dire che, per una via o per l'altra, tutti gli atomi di azoto e di solfo vengono rimossi e resta l'ossatura costituita dagli atomi di carbonio.

Essa può consistere di uno dei composti che abbiamo già incontrato nel catabolismo dei carboidrati o dei lipidi. Per esempio, quando l'alanina

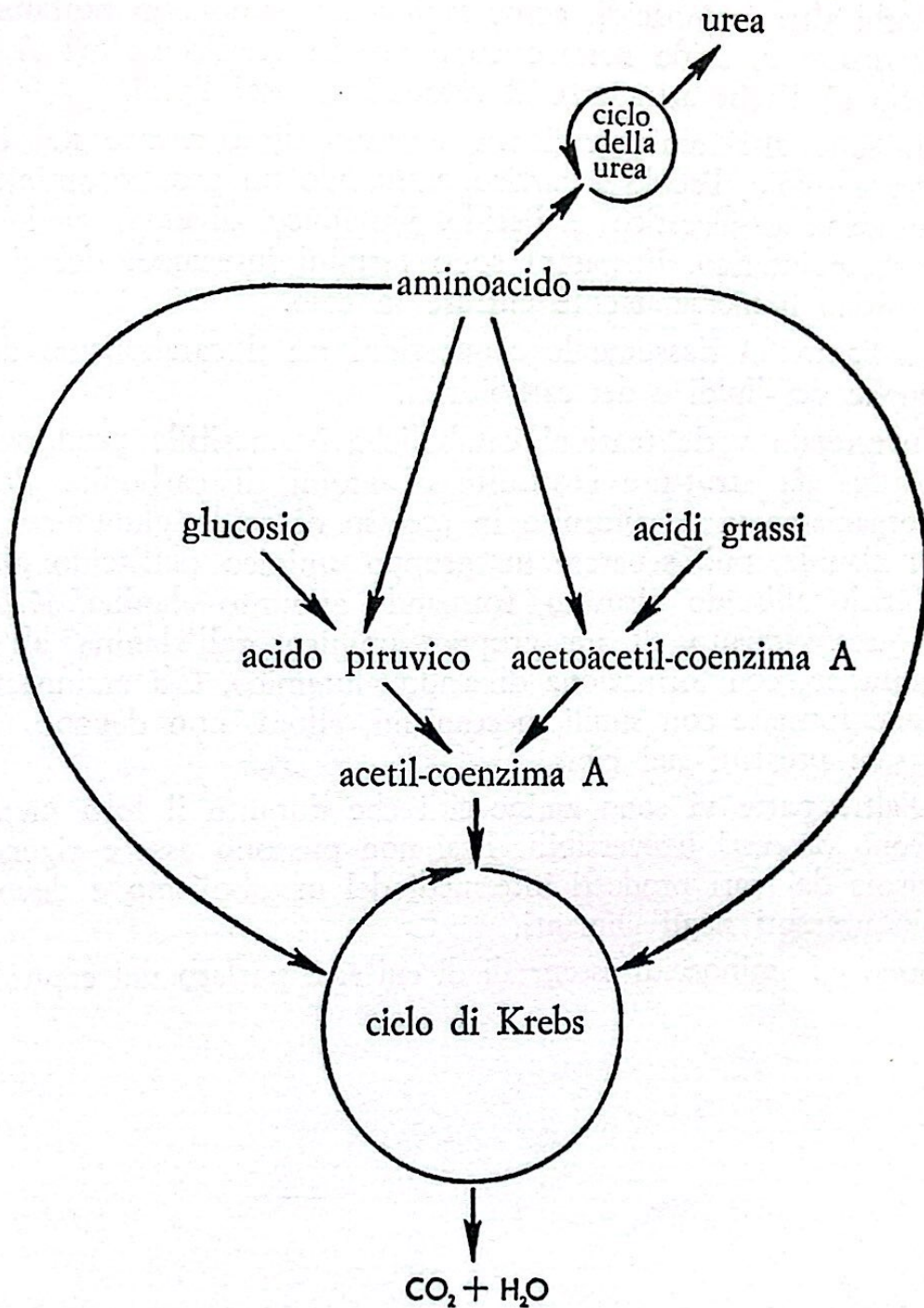



Fig. 84. Anche le proteine convergono.

subisce la transaminazione, perde il gruppo aminico ma acquista un ossigeno formando acido piruvico.

L'acido piruvico viene decarbossilato con l'aiuto del coenzima A al solito modo, e forma acetilcoenzima A, che può intraprendere il ciclo di Krebs. Non ha interesse nell'organismo se l'acido piruvico deriva dal glucosio o dall'alanina; anche altri aminoacidi, come la valina, la serina, la treonina, la cisteina, si trasformano per vie più indirette in acido piruvico.

Pochi altri aminoacidi, come la leucina, subiscono mutamenti che li trasformano in acido acetacetico e poi in acetilcoenzima A, che entra nel ciclo di Krebs attraverso il catabolismo dei lipidi.

Vi sono altri aminoacidi che entrano direttamente nel ciclo di Krebs. Per esempio, l'acido aspartico, perdendo un gruppo aminico si trasforma in acido ossalacetico e l'acido glutamico diventa, analogamente, acido α-chetoglutarico. Entrambi sono termini intermedi del ciclo di Krebs e possono immediatamente entrare in esso.

La figura 84 riassume le connessioni tra il catabolismo delle proteine e quello dei lipidi e dei carboidrati.

Invertendo varie reazioni cataboliche è possibile produrre aminoacidi a partire da strutture costituite di atomi di carbonio. Per esempio, se l'organismo viene rifornito in eccesso di acido glutamico, mentre manca di alanina, può separare un gruppo aminico dall'acido glutamico e trasferirlo all'acido piruvico, formando appunto alanina. È anche possibile il trasferimento di un gruppo aminico dall'alanina all'acido α-chetoglutarico, con formazione di acido glutamico. Gli aminoacidi che si possono formare con simili meccanismi, allora, non devono necessariamente essere presenti nei cibi.

D'altra parte vi sono aminoacidi che durante il loro metabolismo subiscono processi irreversibili. Essi non possono essere rigenerati nell'organismo dai vari prodotti intermedi del metabolismo e devono essere perciò presenti negli alimenti.

Sono gli aminoacidi essenziali di cui si è parlato nel capitolo 19.

Capitolo 25

La sorgente ultima

Nei due capitoli precedenti si è mostrato che l'energia prodotta durante il catabolismo dei carboidrati e dei lipidi si accumula sotto forma di legami fosfati ad alta energia, con una efficienza del 45%. Sebbene si tratti di un'efficienza piuttosto alta, molto più alta di quella dei congegni costruiti dall'uomo, tuttavia più della metà dell'energia fornita dagli alimenti va dispersa. (Questo non significa che sia del tutto sprecata. Anche sotto forma di calore, contribuisce a mantenere costante la temperatura del corpo di un animale a sangue caldo come l'uomo). Si perde altra energia, inoltre, nell'utilizzazione dell'ATP. Infatti, quando si usa l'ATP per formare uno zucchero fosfato o un legame peptidico, si consumano 8 chilocalorie in una reazione che non ne richiede più di 4 e in qualche caso anche soltanto 0,5. Complessivamente si può stimare che solo il 10% della energia contenuta negli alimenti viene impiegata in processi che portano ad una diminuzione di entropia. Il rimanente 90% contribuisce ad un aumento di entropia che è variabile anche per i tessuti viventi, in accordo col secondo principio della termodinamica.

Questo implica che dieci grammi di cibo digeribile sono equivalenti a un grammo di tessuto vivente. Supponiamo, allora, che una specie di organismo (che chiameremo « consumatore ») ottenga il proprio alimento cibandosi di un altro organismo (che chiameremo « produttore »). Se il consumatore vuole mantenere inalterata la propria massa di tessuti nel tempo, allora il produttore dovrà mantenere la sua massa di tessuti a un livello almeno dieci volte maggiore di quello del consumatore. Il produttore, infatti, non deve solo mantenere se stesso, ma anche il consumatore.

Se poi il consumatore serve da cibo a un altro tipo di organismo (secondo consumatore), dovrà mantenere la propria massa a un livello

almeno dieci volte maggiore di quello del secondo consumatore, e così via.

Per rendere più chiaro quanto detto facciamo un esempio. Se i leoni vivono a spese delle zebre, ed entrambe queste specie di animali mantengono un livello di popolazione costante, allora vi devono essere almeno dieci grammi di zebra per ogni grammo di leone. Poiché, però, le zebre si nutrono di erba, vi dovranno essere almeno dieci grammi di erba per ogni grammo di zebra e quindi almeno cento grammi di erba per ogni grammo di leone.

Questo è un esempio di « catena alimentare », che costituisce invariabilmente una piramide, piuttosto appiattita. Non vi possono essere molti gradini in tale piramide, data la grande differenza fra due successivi (l'uno il dieci per cento in massa dell'altro). Le poche specie che sono al vertice di questa piramide — si tratta di animali tanto grandi e forti da potersi nutrire anche a spese di grossi carnivori e troppo grandi e forti per essere mangiati a loro volta — si trovano in una posizione invidiabile, ma non potranno mai essere molto numerosi. Gli orsi polari, che si nutrono a spese delle foche, o i capodogli che si nutrono di seppie giganti, o le orche che si cibano degli altri cetacei, sono forme di vita dispendiose e distruttive che la terra non può alimentare in gran numero.

Una specie può migliorare la propria posizione, per quanto riguarda il numero massimo di individui, saltando uno o più anelli della catena alimentare. Se i leoni potessero nutrirsi di erba invece che di zebre, il loro rifornimento alimentare aumenterebbe di almeno dieci volte. Potrebbe allora esserci un numero dieci volte maggiore di leoni sulla terra oppure potrebbero esserci leoni dieci volte più grandi.

I leoni non lo possono fare, ma non è un caso che i più grandi animali terrestri, l'elefante, l'ippopotamo, il rinoceronte, siano erbivori.

Certamente nel passato, vi furono carnivori più grandi degli elefanti. Il tirannosauro, il carnivoro più grande che sia mai esistito, aveva una massa almeno due volte più grande di quella di un elefante. Ma gli erbivori di allora erano molto più grandi di quelli di adesso. Inoltre i più grandi fra i rettili giganti del Mesozoico, come il branchiosauro e il brontosauro, erano erbivori.

Nell'oceano, che ha una vita molto più ricca che non la terra, si trovano i più grandi carnivori. Il capodoglio è grande come i più grandi dinosauri, è carnivoro, e si ciba di altri carnivori (le seppie giganti) non molto più piccoli di lui stesso. Comunque la balena più grande, la balena azzurra, che raggiunge una massa di 150 tonnellate, ed è il più grande animale che sia mai esistito, salta molti anelli della catena

alimentare, nutrendosi di piccoli crostacei e di altri tessuti viventi che ottiene filtrando tonnellate d'acqua attraverso i fanoni.

Tutto ciò si applica anche all'uomo. Nessuna ingegnosità umana può violare le leggi della termodinamica. L'uomo può aumentare le proprie riserve di cibo a spese di forme di vita di cui non si può cibare. In altre parole può abbattere foreste e al loro posto piantare grano. Può distruggere le forme di vita vegetale indesiderabili sotto questo aspetto, e tutti gli insetti che potrebbero voler partecipare al banchetto (o almeno distruggerne il più possibile). Può allevare animali per nutrirsene, modificando le specie selvagge e uccidendo gli animali predatori. Alla fine, però, le riserve di cibo dovranno sempre essere almeno dieci volte la massa dell'umanità.

L'uomo può anche, se costretto, saltare degli anelli della catena alimentare. Se egli si nutre a spese degli erbivori, che si nutrono di vegetazione, vi dovranno essere almeno cento grammi di vegetazione per ogni grammo d'uomo. Se l'uomo si nutrisse direttamente di vegetali, allora sarebbero sufficienti dieci grammi di vegetali per ogni grammo di uomo. A mano a mano che la pressione demografica cresce, gli uomini tendono a diventare vegetariani (come avviene in Asia), che loro piaccia o no.

Se la catena alimentare fosse limitata solo agli organismi viventi, la vita cesserebbe molto presto; l'enorme spreco di tessuti per ogni singolo pasto non potrebbe essere sostenuto a lungo. Il fatto, però, che la vita continui e sia continuata nel passato per almeno un miliardo di anni, significa che qualche forma di energia deve entrare nella catena alimentare da una sorgente esterna agli organismi viventi e in quantità sufficiente per compensarne lo spreco.

Le possibili sorgenti di grandi quantità di energia, nel regno inanimato, sono: 1) la radiazione solare, 2) i venti, 3) l'acqua corrente, 4) le maree, 5) il calore interno della terra, 6) le reazioni nucleari.

Di tutte queste fonti, l'energia delle maree e dell'acqua corrente è limitata ad una parte trascurabile della superficie terrestre. L'energia dei venti, se pure non limitata, è disponibile con troppa irregolarità. Il calore interno della terra o è trascurabile o è disastroso, come nei terremoti e nei vulcani. Anche l'energia nucleare (sotto forma di radioattività, radiazione cosmica, e così via) è distribuita con troppa scarsezza. Nessuna di queste forme di energia è sufficientemente intensa, o sufficientemente controllabile, o abbastanza diffusa e costante perché su di essa possano fondarsi tutte le forme di vita.

Per eliminazione ci resta, dunque, soltanto la radiazione solare, anche se non possiamo essere soddisfatti da una evidenza negativa.

Le osservazioni più superficiali del mondo intorno a noi ci convincono

che la radiazione solare è la sorgente fondamentale di energia per la vita. La catena alimentare termina con i vegetali, in ogni modo: sono essi i « produttori ». Tutti gli animali alla fine dei conti si nutrono di piante verdi, sia sulle terre che nei mari. Nel mare la vita vegetale consiste per lo più di piante verdi unicellulari, chiamate « alghe », che, malgrado le loro microscopiche dimensioni individuali, superano per importanza tutte le forme di vita pluricellulare prese insieme.

(Vi sono piante, in particolare i « funghi », che non sono verdi. Esse possono svilupparsi solo da materia organica e, quindi, da un punto di vista energetico, sono più simili agli animali. Ossia traggono l'energia loro necessaria da forme viventi, e non dalla materia inorganica).

La grande importanza delle piante verdi è che esse si nutrono non come gli animali o i funghi. Le piante verdi possono crescere in assenza di materia organica. Esse, tuttavia, competono fra di loro per la luce, come gli animali per il cibo. Alcune piante possono fare a meno della luce diretta del sole e crescere nell'ombra, ma nessuna pianta può crescere nell'oscurità completa come gli animali non possono sopravvivere senza cibo.

Chiunque abbia visto le piante delle foreste equatoriali lanciarsi in alto verso il sole e buttare quante più foglie possibile per raccogliere più luce possibile, ha colto un aspetto di una lotta affannosa per l'esistenza, brutale e spietata come quella che ingaggiano gli animali. Essa passa inosservata perché si svolge nel silenzio e lentamente e perché la posta della lotta non è un organismo vivente, ma la incorporea luce solare. E non è necessario andare all'equatore per assistere a tale lotta. I prati suburbani vivono della stessa lotta affannosa. Le grandi foglie delle « bocche di leone » raccolgono la luce solare e lasciano spietatamente in ombra gli esili fili di erba causandone la morte.

Ma la luce del sole è immateriale, le piante sono fatte di materia e devono accumulare tale energia in forma di sostanze chimiche. Come avviene ciò?

Poiché le piante crescono sul suolo, è possibile che il materiale che le compone venga estratto dal suolo. Intorno al 1660 questa possibilità fu esaminata da un chimico fiammingo di nome Jan Baptista van Helmont che fece crescere un salice in un vaso, per cinque anni. Il salice crebbe robusto, aumentando di peso di una settantina di chili, mentre la terra in cui era piantato diminuì solo di qualche oncia. Van Helmont concluse che la pianta si era nutrita non di terra ma dell'acqua che egli costantemente aggiungeva e senza la quale ogni pianta, per quanto buono sia il terreno in cui cresce, muore.

Dal nostro punto di vista moderno, Van Helmont aveva ragione entro

i limiti a lui accessibili. Il suolo consiste per lo più di silicati di alluminio e altri composti che non hanno nessuna funzione nel metabolismo. La sua funzione è, per lo più, meccanica, poiché costituisce una solida base permeabile in cui le piante possono fissarsi e in cui rimane conservata l'acqua ad esse necessaria.

L'acqua, d'altra parte, *è* necessaria non soltanto perché, come acqua, costituisce la maggior parte dei tessuti delle piante (e di tutte le forme di vita), ma poiché essa contiene disciolte piccole quantità di sostanze inorganiche indispensabili per le piante e che queste non possono assorbire se non in soluzione. L'uso dei fertilizzanti ha appunto lo scopo di ristabilire la quantità di tali sostanze inorganiche, abbassata dalle piante che c'erano prima.

È infatti possibile far crescere delle piante in una soluzione di tali sostanze inorganiche a loro essenziali, eliminando completamente il suolo. Questa tecnica si chiama « idrocoltura ». Tutto ciò dimostra che Van Helmont era nel giusto sostenendo che l'acqua era più importante della terra. Sbagliava, però, affermando che era la cosa più importante, poiché l'acqua e le sostanze inorganiche, da sole, sono insufficienti a sostenere la vita, come fu mostrato dai chimici del diciottesimo secolo che studiarono le sostanze organiche.

Le sostanze organiche che costituiscono i tessuti viventi contengono carbonio e il carbonio presente in forma solubile nel terreno è insufficiente per soddisfare le necessità di una pianta che cresce. Nelle « idrocolture » la mistura nutriente può essere completamente priva di carbonio, ma la pianta lo accumula ugualmente con molta facilità. Se né il suolo né l'acqua forniscono carbonio, allora non resta che l'atmosfera.

Ora, Van Helmont stesso era stato il primo a scoprire l'esistenza di diversi tipi di gas e aveva descritto le proprietà di quel gas che noi chiamiamo anidride carbonica. Nel secolo successivo le ricerche di altri tipi di gas si intensificarono e nel 1727 il fisiologo inglese Stephen Hales scoprì che la vera spiegazione dell'accumulo di carbonio nelle piante stava nell'anidride carbonica che proprio van Helmont aveva scoperto.

Ma l'anidride carbonica costituisce solo lo 0,03% del volume dell'atmosfera e sarebbe naturale meravigliarsi che questa piccola quantità fosse la sorgente di carbonio per le miriadi di organismi che ci circondano.

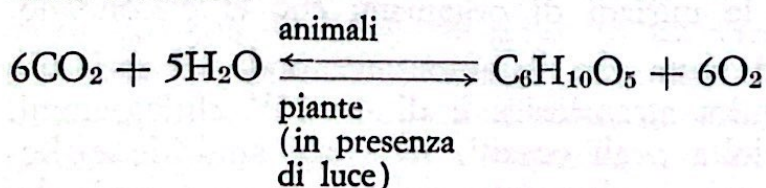
Comunque l'atmosfera è così vasta che l'ammontare totale di carbonio contenuto nell'anidride carbonica atmosferica è di $4 \cdot 10^{14}$ chilogrammi. La quantità di carbonio disciolta negli oceani, sia come anidride carbonica che come vari bicarbonati, è cinquanta volte maggiore, così che la massa totale di carbonio, nell'atmosfera e nel mare, è $2 \cdot 10^{16}$ chilogrammi.

Si può stimare che l'ammontare totale di carbonio in tutte le forme viventi sulla terra sia circa $2,5 \cdot 10^{14}$ chilogrammi, così che la riserva di carbonio del mare e dell'aria è circa ottanta volte il carbonio esistente nei tessuti viventi. Come abbiamo visto, per ogni grammo di essere vivente ci devono essere dieci grammi di cibo e, se si considera il carbonio come l'elemento base per ogni forma di vita, ce n'è abbastanza per sostenere tutte le forme di vita che il nostro pianeta ospita.

Nel decennio 1770 l'inglese Joseph Priestley fece un altro passo avanti. Fece crescere una pianta sotto una campana; a mano a mano che essa cresceva, incorporava nei propri tessuti la riserva di anidride carbonica racchiusa nella bottiglia, finché questa si esauriva del tutto e la pianta non cresceva più malgrado la presenza di acqua e di luce solare. D'altra parte, un topo posto esso pure sotto una campana consumava, dopo un po' di tempo, la sua riserva di ossigeno e moriva. Invece un topo e una pianta racchiusi nello stesso recipiente, vivevano insieme molto più di quanto sarebbero vissuti separatamente. Da questo fatto Priestley trasse la conclusione che le piante non soltanto consumavano anidride carbonica (per usare una terminologia moderna che egli, ovviamente, non conosceva), ma liberavano anche ossigeno, mentre gli animali consumavano ossigeno e producevano anidride carbonica. Così gli uni fornivano il necessario agli altri e viceversa.

Fu il medico olandese Jan Ingenhousz che comprese il significato di questo fatto su scala planetaria. In un suo libro, pubblicato nel 1779, egli affermava che le piante e gli animali erano, sulla terra, i termini di un bilancio. Le piante assorbono acqua e anidride carbonica e, in seguito all'azione della luce (fu il primo a capire con chiarezza questo fatto), formano i propri tessuti e liberano ossigeno. Poiché la luce è necessaria per la costituzione dei tessuti a partire dall'anidride carbonica e dall'acqua, questo processo fu chiamato « fotosintesi » che signifiaca « sintesi per opera della luce ».

D'altra parte, diceva Ingenhousz, gli animali, cibandosi di piante e respirando ossigeno, producono ancora anidride carbonica e acqua. Con lo sviluppo della chimica alimentare, si vide che la forma usuale in cui l'energia si accumulava nelle piante era quello di amido. La formula empirica dell'amido è $C_6H_{10}O_5$. La teoria di Ingenhousz è riassunta nella formula:

$$6CO_2 + 5H_2O \underset{\substack{\text{piante} \\ \text{(in presenza} \\ \text{di luce)}}}{\overset{\text{animali}}{\rightleftarrows}} C_6H_{10}O_5 + 6O_2$$

Così non viene consumata alcuna sostanza materiale. Il carbonio, l'idrogeno, l'ossigeno passano dalle piante agli animali e dalla terra al mare

in un processo che viene chiamato di solito il « ciclo del carbonio ». Altri elementi subiscono processi ciclici di questo genere. L'azoto, il solfo, il fosforo e altri elementi vengono assorbiti dal suolo dalle piante e incorporati nei loro tessuti. Gli animali, cibandosi delle piante, fanno uso di questi vari elementi e infine li restituiscono al suolo con gli escrementi e sotto forma dei loro tessuti quando muoiono e si decompongono per azione dei batteri.

Solo una cosa viene consumata permanentemente in queste trasformazioni chimiche cicliche, ed è l'energia solare.

Questa viene consumata in quantità molto maggiore di quella sufficiente per portare il ciclo allo stadio di entropia minima, così che il risultato totale è un aumento di entropia, come richiesto dal secondo principio.

A mano a mano che si comprendeva l'importanza della catalisi, all'inizio del diciannovesimo secolo, diventava sempre più facile capire che nella fotosintesi doveva essere implicato qualche catalizzatore. I primi sospetti si indirizzarono sul fatto che tutte le piante che operano la fotosintesi sono verdi, mentre gli organismi che non possono farlo non lo sono. (Alcuni uccelli tropicali sono di colore verde ma per altre ragioni).

Nel 1819 due chimici francesi, Pierre Joseph Pelletier e Joseph Bienaimé Caventou, isolarono la sostanza verde contenuta nelle piante. Essi la chiamarono clorofilla, che, in greco, significa « foglia verde ».

Comunque, per tutto un secolo, la sua struttura rimase sconosciuta. Con una serie di studi, che cominciarono nel 1910 e durarono una generazione, i chimici tedeschi Richard Willstätter e Hans Fischer isolarono la molecola di clorofilla e ne dedussero la composizione dalla natura dei suoi frammenti.

La clorofilla assomiglia, nella sua struttura fondamentale, alla molecola di eme, che si trova nell'emoglobina, nella catalisi e nei citocromi. Le differenze principali sono, prima, che contiene un atomo di magnesio nel centro della molecola, mentre l'eme contiene un atomo di ferro; seconda, che legata ad essa c'è una lunga molecola di idrocarburo, di un tipo conosciuto col nome di « carotenoide ».

La molecola di clorofilla è di color verde poiché assorbe soltanto le radiazioni di lunghezza d'onda lunga, del rosso e dell'arancio, riflettendo tutte le altre; e la luce solare, privata delle radiazioni rossa e arancio, appare verde.

La clorofilla, assorbendo la luce, si porta in uno stato più energetico (nel capitolo 11 ho descritto come le molecole di cloro si trasformino in più energici atomi di cloro, assorbendo la luce. Il processo nel caso della clorofilla, non è così semplice né, in realtà, è ancora ben chiaro, ma in linea di principio è lo stesso).

La clorofilla già attivata dalla luce può liberare la sua energia e tornare allo stato fondamentale provocando una reazione chimica, con assorbimento di energia, che è al centro del processo della fotosintesi.

Ma quale è questa reazione? La risposta è rimasta sconosciuta finché non sono arrivati gli isotopi.

Come si vede dall'equazione di pagina 312, la fotosintesi implica la combinazione di anidride carbonica e acqua. Entrambe queste molecole contengono ossigeno e si potrebbe pensare che l'ossigeno molecolare prodotto dalle piante verdi provenga sia dall'una che dall'altra. Dopo tutto la fotosintesi sembra il processo inverso della respirazione. Nella respirazione l'ossigeno si combina con le sostanze organiche per produrre sia acqua che anidride carbonica; di conseguenza si è portati a pensare che nella fotosintesi entrambi questi composti contribuiscano alla produzione di ossigeno atmosferico.

Ma ragionamenti di questo genere, senza alcuna evidenza sperimentale, possono essere completamente sbagliati. Per avere qualche evidenza sperimentale, i biochimici americani Samuel Ruben e Martin D. Kamen, usarono un isotopo pesante, ma non radioattivo, dell'ossigeno, l'^{18}O. (L'isotopo più comune, l'^{16}O, costituisce il 99,76% di tutto l'ossigeno, sicché un composto in cui l'ossigeno sia costituito di ^{18}O si rivela chiaramente con lo spettrografo di massa).

Nel 1938 Ruben e Kamen prepararono acqua contenente ^{18}O e in essa fecero crescere delle piante. L'ossigeno prodotto aveva la stessa proporzione di ^{18}O che era nell'acqua. Se, invece, si usava anidride carbonica con ^{18}O, l'ossigeno prodotto aveva la composizione isotopica normale. La conclusione era chiara. Era la molecola d'acqua e solo essa che si decomponeva nella fotosintesi e produceva l'ossigeno molecolare. La molecola di anidride carbonica rimaneva intatta, e veniva incorporata nei composti organici formati attraverso la fotosintesi.

Le caratteristiche principali del processo sono allora le seguenti. La luce del sole viene assorbita dalla clorofilla e l'energia così immagazzinata viene spesa per decomporre l'acqua in idrogeno e ossigeno (*figura 85*). Questa prima parte del processo si chiama « fotolisi » dell'acqua (separazione per mezzo della luce).

L'idrogeno che si libera ha due possibilità. Metà dei suoi atomi possono entrare nella catena della respirazione, come atomi di idrogeno prodotti nella deidrogenazione ordinaria. (In effetti la fotolisi dell'acqua si può considerare anche come una deidrogenazione catalizzata dalla clorofilla).

Avvenuto questo, l'idrogeno si ricombina nuovamente con l'ossigeno nello stadio finale citocromossidasi e si forma nuovamente acqua. Comunque, nel processo, si formano tre molecole di ATP. Così l'energia

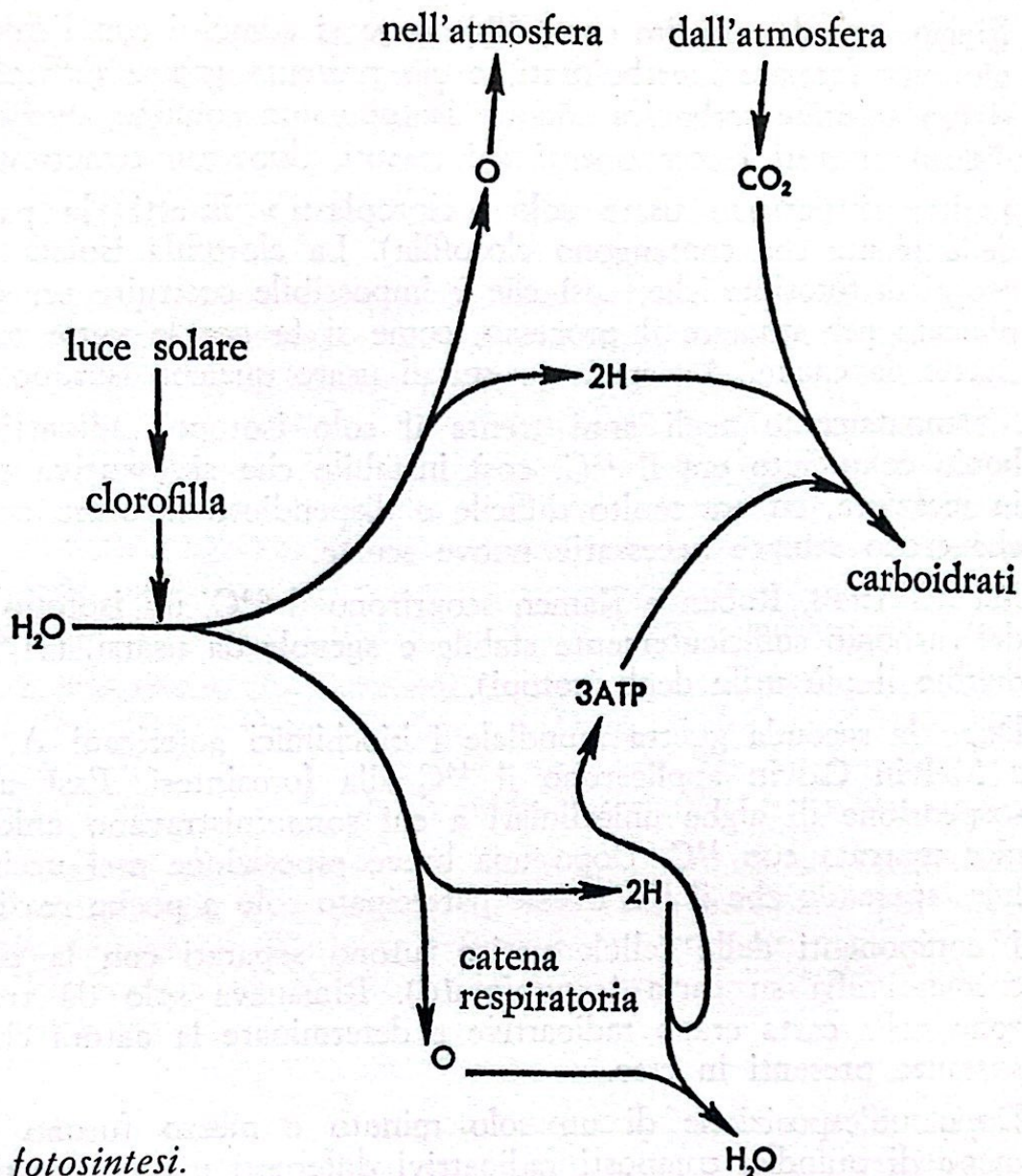



Fig. 85. La fotosintesi.

raggiante del sole è stata convertita in energia chimica dell'ATP. (In questo caso non c'è produzione di ossigeno poiché esso viene consumato per produrre acqua).

La rimanente metà di atomi di idrogeno si combina con l'anidride carbonica e forma carboidrati (e l'ossigeno liberatosi non viene usato ma va nell'atmosfera). Questa reazione consuma energia, ma a spese dell'ATP formatosi attraverso la fotolisi e la nuova produzione di acqua.

Così l'energia raggiante del sole, dopo essersi convertita in energia chimica dell'ATP, viene usata per produrre carboidrati (e infine anche lipidi e tutti gli altri costituenti dei tessuti) necessari all'esistenza delle piante e degli animali.

Rimane ora da scoprire come l'idrogeno si combini con l'anidride carbonica per formare i carboidrati, e ciò presenta grosse difficoltà. Quando si usa anidride carbonica con un isotopo non comune, questo si ritrova diffuso in tutti i componenti dei tessuti, dopo un tempo molto breve.

Inoltre si possono usare solo « cloroplasti » intatti (le parti cellulari delle piante che contengono clorofilla). La clorofilla isolata non mostra proprietà fotosintetiche, così che è impossibile costruire un sistema semplificato per studiare il processo, come si fa per le varie reazioni catalizzate da enzimi. La speranza era di usare qualche isotopo radioattivo.

Sfortunatamente negli anni trenta il solo isotopo radioattivo del carbonio conosciuto era il ^{11}C, così instabile che si esauriva praticamente in mezz'ora, ed era molto difficile e dispendioso lavorare con esso poiché erano sempre necessarie nuove scorte.

Ma nel 1940, Ruben e Kamen scoprirono il ^{14}C, un isotopo radioattivo del carbonio sufficientemente stabile e agevole da usarsi. (Il ^{14}C è senza dubbio il più utile degli isotopi).

Dopo la seconda guerra mondiale i biochimici americani A. A. Benson e Melvin Calvin applicarono il ^{14}C alla fotosintesi. Essi usarono una sospensione di alghe unicellulari a cui somministravano anidride carbonica marcata con ^{14}C. Dopo una breve esposizione essi uccisero le cellule, sperando che il ^{14}C avesse partecipato solo a poche reazioni iniziali.

I componenti delle cellule uccise furono separati con la tecnica della cromatografia su carta (*capitolo 16*). Rimaneva solo da trovare quali zone nella carta erano radioattive e determinare la natura chimica delle sostanze presenti in esse.

Dopo un'esposizione di un solo minuto e mezzo furono isolati non meno di quindici composti radioattivi differenti e così Benson e Calvin ne ridussero ancora il tempo. Dopo un'altra esposizione all'anidride carbonica radioattiva, di soli cinque secondi, scoprirono cinque diversi composti radioattivi dei quali, però, due erano molto più radioattivi degli altri. Entrambi erano varietà di « acido fosfoglicerico », un composto con tre atomi di carbonio.

Come risultato di molti esperimenti di questo genere, Benson e Calvin poterono formulare uno schema logico del processo. L'anidride carbonica, entrando nelle cellule delle piante, si combina con il « ribulosio-1-5-difosfato », uno zucchero con cinque atomi di carbonio e due gruppi fosfati. (Questo composto, viene chiamato « eccettore dell'anidride carbonica »).

Il ribulosio-1-5-difosfato, una volta combinatosi con l'anidride carbonica, diventa un composto con sei atomi di carbonio e immediatamente si spezza in due composti con tre atomi di carbonio: l'acido fosfoglicerico

scoperto con la cromatografia su carta. Questo, combinandosi con l'idrogeno prodotto dalla fotolisi dell'acqua diventa uno zucchero con tre atomi di carbonio. Questo processo richiede energia e fa uso dell'ATP prodotta attraverso la fotolisi e la ricombinazione dell'acqua. Lo zucchero viene poi trasformato in amido attraverso vari processi che non richiedono energia.

La cosa forse più notevole della fotosintesi è l'uso della luce rossa e arancio come sorgente di energia. Le reazioni fotochimiche che si fanno in laboratorio richiedono radiazioni molto più energiche (luce blu, radiazioni ultraviolette). La capacità della clorofilla di fare uso delle radiazioni di maggiore lunghezza d'onda è importante, poiché il sole emette molto più di queste radiazioni che di raggi ultravioletti. Inoltre le radiazioni a grande lunghezza d'onda attraversano l'atmosfera contenente polveri e vapore, molto più efficacemente che quelle di lunghezza d'onda corta, così che le prime sono una sorgente di energia molto più sicura.

La fotosintesi può essere singolarmente efficiente, anche per una reazione fotochimica. Nel 1950, Otto Warburg e Dean Burk suggerirono che solo quattro quanti di luce rossa fossero necessari per fornire l'energia consumata nel fissare una molecola di anidride carbonica nella fotosintesi.

Ora, la conversione di una mole di anidride carbonica in carboidrati richiede 115 chilocalorie e la quantità di luce rossa necessaria per effettuare tale conversione, se Warburg e Burk hanno ragione, contiene 175 chilocalorie. L'efficienza sarebbe così 115/175 ossia del 65%, il che è addirittura fenomenale.

Il dramma della vita, allora, si perpetua nel continuo fluire di energia del sole, come Mayer aveva intuito un centinaio di anni fa (*capitolo 4*). L'energia solare ha origine dalla conversione di idrogeno in elio. Il processo è accompagnato da una diminuzione di massa e quindi da un'emissione di energia.

Un atomo di idrogeno perde meno dell'1% della massa, convertendosi in elio, ma in tutto il volume del sole ci sono tanti atomi di idrogeno che subiscono questo processo che la perdita di massa ammonta a 4 200 000 tonnellate per secondo. L'energia liberata è di $8 \cdot 10^{21}$ chilocalorie per secondo.

Questa emissione di energia in seguito a perdita di massa è una reazione spontanea, nelle condizioni che regnano all'interno del sole, e rappresenta un grande aumento di entropia. Tutte le altre stelle si comportano in maniera analoga, alcune irraggiando più del sole, altre meno. Il processo dominante nell'universo, considerato come un tutto, è allora questo aumento di entropia che si manifesta nella radiazione stellare.

Come l'universo si sia conservato malgrado questo aumento di entropia durato per i miliardi di anni della sua esistenza, e quale sarà la sua fine (ho ricordato la teoria della « morte termica » dell'universo alla fine del capitolo 5) è una questione che riguarda gli astronomi. I biologi e i biochimici possono accettare il flusso di energia dal nostro sole come un fatto costante, almeno per un periodo corrispondente a quello della esistenza della vita sulla terra (forse due miliardi di anni) e forse per qualche altro miliardo di anni ancora.

Solo l'aumento di entropia rappresentato da questa energia solare è responsabile della diminuzione di entropia (molto piccola, invero) associata alla vita sulla terra.

La maggior parte dell'energia solare si disperde nello spazio e vaga senza fine nelle profondità interstellari verso destinazioni sconosciute. Una piccolissima parte di tale energia, però, è intercettata dalla terra. Piccolissima rispetto a quella emessa dal sole, ma ancora enorme in senso assoluto, poiché è pari a $2 \cdot 10^{13}$ chilocalorie per secondo.

Questa è tuttavia solo la quantità potenzialmente disponibile. Quasi la metà viene riflessa dalla coltre di nubi, dalle calotte polari e dagli oceani. Di ciò che rimane, una parte è dispersa dall'atmosfera o, senza utilità immediata, va a riscaldare gli oceani e le sabbie dei deserti. Solo il 3% della radiazione che giunge alla terra, colpisce le piante verdi. Di questa, circa i 2/3 vengono assorbiti e arrivano a portata della clorofilla. E, di questa, forse i due terzi sono convertibili in legami fosfati ad alta energia. Ciò significa che sulla terra si producono $3 \cdot 10^{11}$ chilocalorie di legami fosfati al secondo, attraverso la fotosintesi.

Supponendo che un organismo usi solo il 10% dell'energia dei cibi che consuma, le $3 \cdot 10^{11}$ chilocalorie per secondo prodotte dalle piante possono alimentare una vita animale che utilizza $3 \cdot 10^{10}$ chilocalorie per secondo. Si pensa che sulla terraferma sia presente un ottavo della vita animale della terra, che utilizza circa $4 \cdot 10^{9}$ chilocalorie per secondo. La popolazione della terra è ora di $2{,}3 \cdot 10^{9}$ individui e se supponiamo che il sostentamento giornaliero richieda 2 000 chilocalorie, allora l'umanità consuma 53 000 000 di chilocalorie per secondo. Più dell'1% della totalità della vita animale sulla terra sarebbe così costituito da uomini.

Ne consegue che un aumento della popolazione umana di un fattore ottanta sarebbe tutto ciò che tutte le piante della terra potrebbero sopportare e solo se tutte le altre specie di animali scomparissero e se tutta la vita vegetale fosse dedicata a produrre alimento per gli uomini. Se gli uomini sfruttassero la fotosintesi delle piante degli oceani forse sarebbe possibile guadagnare un altro fattore di circa 650, di nuovo a patto che tutte le altre forme di vita animale fossero soppresse e l'uomo si nutrisse direttamente di alghe.

Il numero massimo di uomini che potrebbe stare sulla terra sarebbe allora di $1,5 \cdot 10^{12}$.

Se la terra dovesse sostenere una tale popolazione, vi sarebbe una densità di un uomo ogni cento metri quadrati e questo anche se venissero abitate terre come la Groenlandia, l'Antartide e il deserto del Sahara. Per avere un'idea di quanto alta sia questa densità, basta pensare che nello Stato americano più fittamente popolato, il Rhode Island, c'è un uomo ogni quattromila metri quadrati.

Questo può sembrare intollerabile. Ciò che lo sembra ancora più, comunque, è che se l'attuale aumento della popolazione continua a rimanere costante (la popolazione si raddoppia ogni 60 anni), la massima popolazione possibile sarà raggiunta fra 550 anni (ossia nel 2500 d. C.).

Se d'altra parte consideriamo che siamo piuttosto riluttanti a distruggere completamente animali come bestiame, maiali, pollame e pesci (la carne dei quali costituisce una parte preziosa nella dieta alimentare) e che siamo incapaci di distruggere completamente animali inutili come topi e insetti e che quindi dobbiamo rassegnarci a una quantità di forme di vita animale non umana eguale a 10 volte la nostra, la situazione si presenta molto più grave.

Si aggrava perché la popolazione massima raggiungibile può essere solo di 150 000 000 000. La densità di popolazione sulla terra diventerà di un uomo circa ogni 1 000 m^2 e quindi in compenso vi sarà più spazio e una dieta più varia. Comunque, e questo è il grave, mantenendo l'attuale ritmo di crescita, l'umanità raggiungerà questo livello massimo solo fra 350 anni ossia nel 2300 d. C.

Tali stime non tengono conto del fatto che prima di arrivare ad un punto tale la situazione cambierà perché si adotterà il controllo delle nascite su scala mondiale; o, forse, scoppierà una disastrosa guerra nucleare. Delle due possibilità, evidentemente è preferibile la prima, ma in momenti di pessimismo, sospetto che questa ultima sia più probabile.

Comunque non bisogna disperare. Se il futuro dell'uomo può essere rappresentato a tinte scure, lo si può rappresentare anche a colori brillanti. A qualche osservatore cosmico, che osservi il grande aumento di entropia rappresentato dai processi nucleari che liberano l'energia solare, la piccola diminuzione di entropia introdotta dalla vita sulla terra (come una bolla di schiuma che schizza in alto mentre l'acqua delle cascate del Niagara precipita in basso) sarebbe completamente inosservabile.

Ma questo non è tutto. La complessità e versatilità della vita impone un punto di vista che non può essere determinato solo dalla semplice potenza del sole. E la mente umana, che è la manifestazione più ela-

borata e intricata della vita sulla terra, ha una potenzialità che non è ancora stata completamente messa alla prova.

Se l'uomo è, e lo sarà sempre, uno « schiavo della termodinamica », pur tuttavia non sarà completamente impotente. Se egli non può mutare le leggi, può comportarsi in maniera tale da ottenere da esse tutto il possibile. La scoperta dell'energia nucleare è di importanza comparabile con quella del fuoco. Il fuoco liberò l'uomo dalla dipendenza diretta dall'energia solare e l'atomo può renderlo anche indipendente dal sole.

È vero che anche con reattori perfetti e pratici, per la fusione dell'idrogeno, l'uomo dipenderà dal sole per l'energia biologica, cioè per la produzione di alimenti attraverso la fotosintesi. Ma se potesse sapere abbastanza sulla fotosintesi, potrebbe arrivare al punto in cui con l'energia dei reattori a fusione, con le sostanze dell'universo attorno a lui come materia prima e riuscendo egli stesso a sintetizzare un catalizzatore al posto della clorofilla, gli sarebbe possibile fabbricarsi i cibi necessari indipendentemente dal sole e dalle piante verdi.

Senza più bisogno di un particolare sole o pianeta, tutto lo spazio potrebbe essere la sua dimora. O almeno quelle parti di esso che non sono ancora occupate da altri esseri viventi.

Indice degli autori

Indice analitico